



Rodrigo Cristiano

**MATERIAIS MOLECULARES FUNCIONAIS CONTENDO N-  
HETEROCICLOS: SÍNTESE E ESTUDO DE SUAS  
PROPRIEDADES ÓPTICAS E TÉRMICAS**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

Florianópolis

2008

Rodrigo Cristiano

**MATERIAIS MOLECULARES FUNCIONAIS CONTENDO N-  
HETEROCICLOS: SÍNTESE E ESTUDO DE SUAS  
PROPRIEDADES ÓPTICAS E TÉRMICAS**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor  
em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da  
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 20 de março de 2008.

---

Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador do Programa

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Hugo Gallardo  
Orientador

---

Prof. Dr. Jairton Dupont  
relator  
(IQ-UFRGS)

---

Prof. Dr. Carlos Roque  
Duarte Correia  
(IQ-UNICAMP)

---

Prof. Dr. Antonio Luiz Braga  
(IQ-UFSM)

---

Prof. Dr. Faruk Nome  
(DQ-UFSC)

---

Prof. Dr. Ademir Neves  
(DQ-UFSC)

*À minha esposa Cláudia.*

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa e pelo apoio financeiro à pesquisa.

À Fundação de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica do Estado de Santa Catarina – FAPESC pelo apoio financeiro.

À MERCK (Alemanha) pelo apoio financeiro.

Ao professor Hugo Gallardo pela orientação e amizade.

Aos membros da banca examinadora Prof. Jairton Dupont, Prof. Carlos Roque Duarte Correia, Prof. Antonio Luiz Braga, Prof. Faruk Nome e Prof. Ademir Neves pelas importantes contribuições a esse trabalho.

Aos Professores do Departamento de Química da UFSC. À Grace e ao Jadir da Secretaria de Pós-Graduação em Química.

Aos amigos de laboratório: Ely, Molin, Gilmar, Deise, André, Tiago, Bryk, Roberta, Eduard, Japa, Aninha, Neto..., e também os muitos amigos de outros laboratórios.

Aos Prof. Frank Quina (USP), Prof. Minatti (UFSC), Prof.<sup>a</sup> Haidi (UFSC) e Prof. Faruk pelo livre acesso aos equipamentos de UV e fluorescência, ao Prof. Jairton (UFRGS) pelas medidas de ESI-MS ao Prof. Ivan (Física, UFSC) pelos *spin-coating* e medidas de AFM e transporte de cargas. Ao Prof. Ricardo Longo (UFPE) pelos cálculos computacionais, Fernando Hallwass (UFPE) pelos RMNs de <sup>15</sup>N, e à Marli Soldi pelos DSCs e TGAs.

À minha família, e em especial à minha esposa Cláudia pelo amor e compreensão e pelos melhores momentos vividos nesse período.

# ÍNDICE

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1. Luminescência.....	20
1.2. Transporte de cargas em filmes sólidos de semicondutores .....	23
2. Cristais líquidos: Materiais moles auto-organizados .....	26
2.1. Definição e caracterização do estado líquido-cristalino.....	27
2.2. Tipos de cristais líquidos.....	29
2.2.1. <i>Cristais líquidos termotrópicos calamíticos e suas fases</i> .....	30
2.2.2. <i>Cristais líquidos discóticos e suas fases</i> .....	35
2.2.3. <i>Cristais líquidos com arquitetura molecular não-convencional</i> .....	41
2.3. Funcionalizando cristais líquidos .....	44
2.3.1. <i>Cristais líquidos luminescentes</i> .....	44
2.3.2. <i>Cristais líquidos contendo heterociclos</i> .....	48
3. OBJETIVOS.....	54
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	55
<b>4. CLs tipo bastão de hockey derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol</b> .....	56
4.1. <i>Síntese e caracterização</i> .....	56
4.2. <i>Perfil líquido-cristalino e propriedades térmicas</i> .....	72
4.3. <i>Propriedades ópticas</i> .....	76
<b>5. CLs curvados contendo heterociclo [1,2,3]-triazol</b> .....	79
5.1. <i>Síntese e caracterização</i> .....	79
5.2. <i>Propriedades térmicas e mesomorfismo</i> .....	83
5.3. <i>Absorção no UV e fluorescência dos compostos finais</i> 48-52 .....	87
<b>6. Materiais moleculares em forma de V derivados da 2,3-dicianopirazina</b> .....	90
6.1. <i>Síntese e caracterização</i> .....	90
6.2. <i>Estrutura de raio-X da unidade central</i> .....	98
6.3. <i>Propriedades térmicas</i> .....	100
6.4. <i>Análise de AFM dos filmes finos</i> .....	103
6.5. <i>Propriedades ópticas</i> .....	105
<b>7. Tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazinas (TTTs): Um novo centro para cristais</b>	

<b>líquidos discóticos</b> .....	111
7.1. <i>Síntese e caracterização</i> .....	111
7.2. <i>Estrutura cristalina do composto 89a, estudos conformacionais e deslocamentos químicos</i> .....	119
7.3. <i>Propriedades térmicas dos compostos finais TTTs</i> .....	126
7.4. <i>Propriedades ópticas dos TTTs</i> .....	131
7.5. <i>Estudo sobre transporte de cargas nos TTTs</i> .....	135
8. CONCLUSÕES.....	139
<b>SEÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	141
9.1. Geral .....	142
9.2. Análises Térmicas .....	142
9.3. Medidas de UV e fluorescência .....	142
9.4. Preparação dos filmes e caracterização por AFM.....	143
9.5. Análises de difração de raios-X .....	143
9.6. Materiais.....	143
9.7. Sínteses.....	144
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	187
11. APÊNDICE (Publicações relacionadas ao trabalho da Tese).....	198

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Processos possíveis para o caminho de de-excitação de uma molécula excitada com fótons.....	21
<b>Figura 2.</b> Diagrama de Perrin-Jablonski.....	22
<b>Figura 3.</b> Exemplo de compostos orgânicos transportadores de buracos.....	24
<b>Figura 4.</b> Exemplo de compostos orgânicos transportadores de elétrons contendo heterociclo 1,3,4-oxadiazol.....	25
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da anisometria geométrica de uma molécula líquido-cristalina (Ex. Composto <b>1</b> ): o eixo molecular $x$ é muito mais alongado que os eixos $y$ e $z$ ...27	27
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática das fases cristal, líquido isotrópico e cristal líquido. Fusão do cristal para a mesofase a temperatura $T_1$ e entrada para o líquido isotrópico a temperatura $T_2$ .....	28
<b>Figura 7.</b> Estruturas de alguns compostos anfifílicos geradores de fases liotrópicas. (a) dodecil sulfato de sódio, e representação de micela, micela inversa e micela cilíndrica. (b) um fosfolipídio (lecitina), presente nas membranas celulares em um arranjo lamelar bicamada e (c) moléculas anfifílicas não-iônicas e algumas de suas fases por nano-segregação: fase lamelar e hexagonal colunar.....	30
<b>Figura 8.</b> Representação ilustrativa da estrutura de uma molécula de um cristal líquido calamítico .....	31
<b>Figura 9.</b> Representação ilustrativa das moléculas (bastões azuis) arranjados em uma fase nemática (N).....	32
<b>Figura 10.</b> Estrutura química de alguns cristais líquidos exibindo fase N à temperatura ambiente .....	32
<b>Figura 11.</b> Ilustração dos arranjos moleculares dentro das fases SmA (direção das moléculas $n$ diretor paralelo a normal $z$ das camadas) e SmC ( $n$ diretor inclina-se de um ângulo $\theta$ em relação a $z$ ).....	33
<b>Figura 12.</b> Mesofases e temperaturas de transição exibidas pelos compostos <b>7</b> e <b>8</b> (Exemplo de moléculas que exibem fases esmélicas) .....	34
<b>Figura 13.</b> Exemplos de cristais líquidos quirais e suas respectivas temperaturas de transição .....	35
<b>Figura 14.</b> Exemplo de uma molécula de cristal líquido discótico e representações ilustrativas para a forma geral de cristais líquidos discóticos, onde $d \gg L$ .....	36

- Figura 15.** Representação ilustrativa dos processos de auto-montagem de um cristal líquido discótico formando colunas e subsequente auto-organização dessas colunas em arranjos das fases hexagonal colunar ( $\text{Col}_\text{H}$ ) e retangular colunar ( $\text{Col}_\text{r}$ ).....36
- Figura 16.** Estruturas moleculares de alguns cristais líquidos discóticos.  $R = \text{cadeia longa alifática}$ .....38
- Figura 17.** Representação ilustrativa de uma célula solar fotovoltaica bicamada.....39
- Figura 18.** Estrutura da trisamida de simetria  $C_3$ .<sup>37</sup> (b) Ilustração mostrando a coluna central estabilizada por ligação H (preto) circundada por 3 colunas de trifenileno (azul) com estaqueamento  $\pi$ . A rede helicoidal da ligação H segue orientação indicada pela seta.....40
- Figura 19.** Esquema de alinhamento das colunas da mesofase  $\text{Col}_\text{H}$  sob irradiação polarizada usando IV-FEL (Infra-vermelho com *free-electron laser*) .....41
- Figura 20.** Exemplos de algumas estruturas de moléculas líquido-cristalinas com arquitetura molecular não-convencional.  $R = \text{cadeias longas alifáticas}$ .....42
- Figura 21.** Representação ilustrativa de uma molécula de cristal líquido banana (a), e seu arranjo dentro das camadas nas fases antiferroelétrica (b) e ferroelétrica (c). As setas representam a polarização (P) das camadas .....43
- Figura 22.** Estruturas de cristais líquidos bananas recentemente estudados na literatura.....44
- Figura 23.** Exemplos de cristais líquidos luminescentes.....46
- Figura 24.** Mais exemplos de cristais líquidos funcionais luminescentes: mesógeno reativo (30), molécula anfifílica formadora de gel (31) e gel molecular e cristal líquido discótico (32). Figura ao lado (a) gel formado pelo composto 32 em nonano e (b) fluorescência do mesmo gel sob irradiação de luz UV .....47
- Figura 25.** Exemplos de cristais líquidos contendo heterociclos: 1,3,4-oxadiazol (33), 1,2,3-triazol e isoxazol (34), pirazina (35), 2,1,3-benzotiadiazol (36) .....49
- Figura 26.** Cristais líquidos curvados luminescentes contendo 1,3,4-oxadiazol.....50
- Figura 27.** Alguns cristais líquidos discóticos contendo heterociclos. (a) Representação ilustrativa da fase hexagonal colunar exibida por tais moléculas (parte azul hetero-aromática condutora e parte verde cadeias alifáticas isolantes) e (b) textura dendrítica da fase  $\text{Col}_\text{H}$  exibida pelo composto 42 a 139,3 °C .....51
- Figura 28.** Alguns metalomesógenos contendo heterociclos .....52
- Figura 29.** Auto-montagem através de ligações de hidrogênio intermolecular exibidas por cristal líquido derivado do ácido fólico. Estrutura 47 gera fase SmA, com adição de íon metálico ( $\text{Na}^+$ ) as moléculas se reorganizam em uma estrutura discótica (48), exibindo fase  $\text{Col}_\text{H}$  .....53
- Figura 30.** Estrutura básica das moléculas-alvo tipo bastão de hockey (IV) .....57



- Figura 31.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do alquino **19** em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz), representativo para os arilacetilenos terminais sintetizados .....63
- Figura 32.** Estruturas dos produtos de homoacoplamento obtidos .....67
- Figura 33.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 1,4-(4-deciloibifenil)-1,3-butadiino **40**, produto de homoacoplamento, em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz) .....67
- Figura 34.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto final **37** em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz) .....68
- Figura 35.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto final **37** em  $\text{CDCl}_3$  (50 MHz) .....68
- Figura 36.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do alquino **43** em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz) .....70
- Figura 37.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto final **39** em  $\text{CDCl}_3$  e atribuição da porção aromática (200 MHz) .....71
- Figura 38.** Fotomicrografias obtidas por MOLP (33x) da: (a) textura *Schlieren* da fase N exibida pelo composto **39** a 221,4 °C; (b) textura focal cônica da fase SmA exibida pelo composto **38** a 209,1 °C; (c) textura de leque quebrada da fase SmC exibida pelo composto **38** a 149,2 °C .....74
- Figura 39.** Termogramas representativos obtidos por DSC para as amostras: (a) composto **34** e (b) composto **37** .....74
- Figura 40.** Espectros normalizados de absorção no UV dos compostos finais **33-39** em  $\text{CHCl}_3$  .....77
- Figura 41.** Espectros normalizados de fluorescência dos compostos finais **33-39** em  $\text{CHCl}_3$  .....78
- Figura 42.** Estruturas das moléculas-alvo contendo [1,2,3]-triazol **48-52** .....79
- Figura 43.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) do composto 51 em  $\text{CDCl}_3$  e atribuição dos hidrogênios do sistema aromático .....82
- Figura 44.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) do composto 51 em  $\text{CDCl}_3$  e atribuição dos carbonos do anel triazol .....82
- Figura 45.** Gráfico de barras mostrando comparativamente as faixas de mesofase dos compostos **48-52** .....84
- Figura 46.** Termogramas obtidos por análise de DSC na segunda varredura: (a) do composto **48** a 10 °C/min; (b) do composto **50** a 10 °C/min; (c) do composto **52** a 10 °C/min e (d) região de 215 a 230 °C tomada a 1 °C/min mostrando a separação dos picos das transições SmC-N, e N-I .....85
- Figura 47.** Fotomicrografias de: (a) textura focal cônica da fase SmA a 166 °C e (b) textura leque-quebrado da fase SmC a 164,1 °C para o composto **48** (33x) .....87

<b>Figura 48.</b> Fotomicrografias representativas para os compostos apresentando apenas fase SmC de: (a) aparecimento de gotículas no resfriamento do líquido isotrópico (parte escura) entrando na SmC a 191,5 °C e (b) e textura formada após resfriamento até 179,6 °C de leque-quebrado da fase SmC para o composto <b>50</b> (33x).....	87
<b>Figura 49.</b> Espectros normalizados de UV em solução de CHCl <sub>3</sub> dos compostos finais <b>48-52</b> .....	88
<b>Figura 50.</b> Espectros normalizados de UV e fluorescência em solução de CHCl <sub>3</sub> do composto <b>50</b> .....	89
<b>Figura 51.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do composto <b>59</b> em DMSO-d <sub>6</sub> (400 MHz), e (a) região ampliada .....	92
<b>Figura 52.</b> Ácidos carboxílicos intermediários <b>28, 60-64</b> sintetizados .....	93
<b>Figura 53.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do composto <b>64</b> em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz), e (a) região aromática ampliada .....	95
<b>Figura 54.</b> Espectros de RMN de (a) <sup>1</sup> H (400 MHz) e (b) região aromática ampliada com atribuição dos sinais; e (c) <sup>13</sup> C (100 MHz) do composto <b>80</b> em CDCl <sub>3</sub> .....	97
<b>Figura 55.</b> (a) Estrutura de raio-X do composto <b>57</b> , unidade central para moléculas-alvo. (b) Estrutura da interação de estaqueamento- $\pi$ intermolecular entre os centróides P1 e P2, de 3,68 Å .....	98
<b>Figura 56.</b> Termogramas de DSC obtidos para (a) 1º ciclo de aquecimento e resfriamento do composto <b>77</b> ; (b) 2º ciclo de aquecimento e resfriamento do composto <b>77</b> ; (c) 1º e 2º ciclos de aquecimento e resfriamento do composto <b>78</b> ; e (d) ciclo de aquecimento e resfriamento do composto <b>81</b> .....	101
<b>Figura 57.</b> Termogramas de DSC obtidos para (e) 1º e 2º ciclo de aquecimento e resfriamento do composto <b>79</b> ; (f) 1º e 2º ciclo de aquecimento e resfriamento do composto <b>80</b> ; (g) 1º e 2º ciclos de aquecimento e resfriamento do composto <b>82</b> .....	103
<b>Figura 58.</b> Imagens obtidas por AFM mostrando a morfologia superficial dos filmes obtidos de (a) <b>80</b> e (b) <b>81</b> .....	104
<b>Figura 59.</b> Espectros normalizados de UV (esquerda) e fluorescência (direita) dos compostos intermediários <b>57</b> e <b>59</b> em CHCl <sub>3</sub> .....	106
<b>Figura 60.</b> Espectros de (a) UV e (b) fluorescência dos compostos finais <b>77-82</b> em CHCl <sub>3</sub> .....	107
<b>Figura 61.</b> Fotografias mostrando a fluorescência dos filmes sob luz UV ( $\lambda = 360$ nm) dos compostos (a) <b>77</b> ; (b) <b>78</b> ; (c) <b>79</b> ; (d) <b>80</b> .....	108
<b>Figura 62.</b> Espectros de (a) UV e (b) fluorescência dos compostos finais <b>77-82</b> em fase sólida (filmes finos) .....	108

- Figura 63.** Espectros de (a) UV e fluorescência do composto **77** em fase sólida indicando a  $E_g$  (b) derivada da curva de absorção do composto **77** indicando o  $\lambda_{Eg}$  ..... 109
- Figura 64.** (a) Espectro de RMN de  $^1H$  do ariltetrazol **87** em piridina- $d_5$  (400 MHz); (b) sua parte aromática ampliada e (c) ampliação na região de 3,7 a 4,2 ppm junto com atribuições dos sinais ..... 114
- Figura 65.** Espectros de RMN de (a)  $^1H$  (400 MHz) e (b) de  $^{13}C$  (100 MHz) do composto **89a** em DMSO- $d_6$  e respectivas atribuições dos sinais ..... 115
- Figura 66.** Espectro de RMN de  $^{15}N$  (400 MHz) do composto **89a** em DMSO- $d_6$  e respectivas atribuições dos sinais ..... 116
- Figura 67.** Espectros de RMN de (a)  $^1H$  (400 MHz) e (b) de  $^{13}C$  (100 MHz) do composto **89c** em  $CDCl_3$  e respectivas atribuições dos sinais ..... 117
- Figura 68.** Espectros de RMN de (a)  $^1H$  (400 MHz) e (b) sua região aromática ampliada; e (c) de  $^{13}C$  (100 MHz) do composto **90** em  $CDCl_3$  ..... 118
- Figura 69.** Estrutura de raio-X do composto **89a** ..... 119
- Figura 70.** Estrutura otimizada no nível B3LYP/6-311G(d,p) ..... 121
- Figura 71.** Estrutura otimizada no nível B3LYP/6-311G(d,p) com ângulos diédricos pré-fixados nos valores obtidos experimentalmente ..... 121
- Figura 72.** Estrutura otimizada no nível B3LYP/6-311G(d,p) com ângulos diédricos pré-fixados próximos à planaridade ..... 122
- Figura 73.** Estrutura de raio-X do empacotamento intermolecular das moléculas. (a) interdigitadas; (b) interação entre os anéis fenílicos não coplanares ao anel TTT ..... 124
- Figura 74.** Fotomicrografia obtida por microscopia óptica (polarizadores paralelos) do filme formado pelo composto **89d** entre lamínulas de vidro após fundir e permanecer em bancada por 6 meses. (Filme na parte direita da foto, 33x) ..... 127
- Figura 75.** Termogramas de DSC obtidos para o composto **89b**, 10 °C/min., (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento e resfriamento ..... 127
- Figura 76.** Termogramas de DSC obtidos para o composto **89d**, 10 °C/min., (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento e resfriamento ..... 128
- Figura 77.** Termogramas de DSC obtidos para o composto **89c**, 10 °C/min., (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento e resfriamento ..... 128
- Figura 78.** Fotomicrografias das texturas por MOLP da fase  $Col_H$  do composto **90** obtidas no resfriamento (33x): (a) crescimento dendrítico da fase  $Col_H$  a 205 °C; (b) textura pseudo-focal cônica a 202 °C e (c) textura mármore da fase  $Col_H$  obtida após atrito a 168 °C ..... 129

- Figura 79.** Fotomicrografias das texturas por MOLP do composto **90** obtidas no resfriamento (33x): (a) pseudo-focal cônica da fase Col<sub>H</sub> a 157 °C e (b) textura similar exibida na fase cristal a 81 °C ..... 130
- Figura 80.** Termograma de DSC obtido para o composto **90**, 10 °C/min., 2º ciclo..... 131
- Figura 81.** Espectros de (a) UV e (b) fluorescência dos compostos finais **89a-d** e **90** em solução de CHCl<sub>3</sub> ..... 132
- Figura 82.** Espectros de (a) UV e (b) fluorescência dos compostos finais **89a-d** e **90** em filme fino sólido..... 133
- Figura 83.** Espectros eletrônicos de absorção do composto **89a**: experimental e calculado (INDO/S-CIS) para as conformações planar e não-planar ..... 134
- Figura 84.** Orbitais moleculares HOMO, LUMO e LUMO+1 obtidos através de cálculo computacional nível INDO/S para o composto **89a**..... 134
- Figura 85.** Voltamograma cíclico do composto **89a** (1 mM) em solução de TBAPF<sub>6</sub> (Tetrabutilamônio hexafluorofosfato) 0,1 M em acetonitrila, velocidade de varredura de 200 mV/s ..... 135
- Figura 86.** Representação ilustrativa da cela produzida para medidas de condutividade do cristal líquido discótico **90** ..... 136
- Figura 87.** Gráfico da densidade de corrente *versus* temperatura obtido para o cristal líquido discótico **90** ..... 137
- Figura 88.** (a) Gráfico mostrando o tempo de estabilização da corrente; (b) textura homeotrópica exibida em pequena porção da cela (160 x), e (c) textura focal cônica (33 x) presente também na mesma cela exemplificando o não alinhamento perfeito do cristal líquido discótico **90** ..... 138

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Os tipos de luminescência e seus modos de excitação .....	20
<b>Tabela 2.</b> Resultados obtidos nas reações de acoplamento de Sonogashira usando rota do Esquema 11 para síntese dos compostos-alvo <b>33-39</b> .....	66
<b>Tabela 3.</b> Dados obtidos das propriedades térmicas dos compostos finais 33-39.....	73
<b>Tabela 4.</b> Propriedades espectroscópicas de UV e fluorescência dos compostos <b>33-39</b> em solução de CHCl <sub>3</sub> .....	76
<b>Tabela 5.</b> Temperaturas e entalpias de transição (°C) dos compostos finais <b>48-52</b> .....	83
<b>Tabela 6.</b> Dados de espectroscopia de UV e fluorescência dos compostos finais <b>48-52</b> em CHCl <sub>3</sub> .....	88
<b>Tabela 7.</b> Dados do cristal e refinamento da estrutura do composto <b>57</b> .....	99
<b>Tabela 8.</b> Propriedades térmicas dos compostos finais <b>77-82</b> .....	100
<b>Tabela 9.</b> Propriedades ópticas dos derivados de 2,3-dicianopirazina .....	105
<b>Tabela 10.</b> Dados do cristal e refinamento de estrutura para composto <b>89a</b> .....	119
<b>Tabela 11.</b> Comprimento de ligações (Å), ângulos (°) e ângulos diédricos (°) do composto <b>89a</b> obtidos por raio-X ( <b>experimental</b> ) e por cálculo B3LYP/6-311G(d,p) ( <b>Conformação Raio-X, não planar e planar</b> ). Propriedades: energias relativas ( $\Delta E$ ) em kJ mol <sup>-1</sup> e momento de dipolo ( $\mu$ ) em D .....	122
<b>Tabela 12.</b> Dados de deslocamentos químicos de <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C e <sup>15</sup> N (ppm) experimental e calculado ( <i>base 6-311++g(d,p)</i> ) para o composto <b>89a</b> .....	125
<b>Tabela 13.</b> Propriedades térmicas dos compostos TTTs .....	126
<b>Tabela 14.</b> Propriedades ópticas dos compostos discóticos derivados do centro TTT em solução e em fase sólida .....	131

## LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. - Absorção

Ar – Aromático

CL – Cristal líquido

Col<sub>H</sub> – Fase hexagonal colunar

Col<sub>r</sub> – Fase retangular colunar

Cr – Fase cristalina

DAMN – Diaminomaleonitrila

DCC - Diciclohexilcarbodiimida

DMAP - *N,N*-Dimetilaminopiridina

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

E<sub>g</sub> – *band gap* óptico

Em. – Emissão

HOMO – Orbital molecular ocupado de mais alta energia

ITO – Óxido de índio e estanho

LUMO – Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia

MEBINOL – 2-metil-3-butin-2-ol

MOLP – Microscopia óptica de luz polarizada

N – Fase nemática

OLED – Diodos emissores de luz orgânicos

SmA – Fase esmética A

SmC – Fase esmética C

SmX – Fase esmética não identificada

TBAB – Brometo de tetrabutilamônio

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

TLC – Cromatografia em camada fina

TsOH – Ácido p-toluenosulfônico

TTT - Tristriazolotriazina

## RESUMO

A síntese e caracterização de novos materiais funcionais baseados em moléculas orgânicas com elevada conjugação  $\pi$  e contendo *N*-heterociclos são descritas. Tais moléculas foram projetadas de maneira a exibir propriedades luminescentes e semicondutoras, bem como fases líquido-cristalinas e/ou comportamento de gerar filmes finos estáveis. Suas propriedades térmicas, avaliadas por DSC, TGA e por MOLP, e suas propriedades ópticas, investigadas através de seus espectros de absorção e emissão, são descritas. A presente tese apresenta 4 séries de compostos: **1)** cristais líquidos (CLs) contendo heterociclo 1,3,4-oxadiazol com arquitetura molecular similar a bastão de *hockey*. O centro contendo o heterociclo é ligado à diferentes unidades aromáticas através de ligação tripla carbono-carbono, usando a reação de acoplamento de Sonogashira. Esses compostos exibiram fases líquido-cristalinas nemática e esmélicas, típicas de CLs calamíticos, e forte fluorescência azul; **2)** CLs consistindo de centro curvado 1,4-disubstituído-[1,2,3]-triazóis através de reação click, cicloadição 1,3-dipolar de uma azida aromática à diferentes aril-acetilenos terminais. Eles mostraram preferencialmente fase SmC em uma larga faixa de temperatura e fraca fluorescência em solução; **3)** materiais *soft* moleculares em forma de V contendo a unidade central 2,3-dicianopirazina. Os compostos finais foram obtido através da reação de esterificação entre o difenol, contendo o heterociclo, e diferentes ácidos carboxílicos aromáticos. Esses compostos não foram cristais líquidos e, a não-planaridade, também confirmada pela estrutura cristalina obtida por difratometria de raios-X, levou à propriedade intrínseca de formarem filmes transparentes estáveis após fundirem. Devido ao diferente empacotamento em fase sólida tais compostos exibiram fluorescência em uma vasta faixa do espectro (do azul ao verde); **4)** materiais *soft* moleculares discóticos baseados no heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazinas (TTT), proposto como novo centro para cristais líquidos discóticos. Após fusão, tais compostos não cristalizam permanecendo em um estado super-resfriado. Consequentemente, filmes estáveis são possíveis de se obter. Todos exibiram forte fluorescência azul. A estrutura desse heterociclo foi totalmente caracterizada, incluindo RMN de  $^{15}\text{N}$ , cálculos teóricos e difratometria de raios-X, comprovando definitivamente a forma isomérica do anel triazol. Um cristal líquido discótico contendo esse centro e exibindo fase hexagonal colunar foi sintetizado e caracterizado. Estudo de transporte de carga na fase hexagonal colunar desse composto é também descrito.



## ABSTRACT

The synthesis and characterization of new functional materials based on highly  $\pi$ -conjugated molecules containing *N*-heterocycles are described. Such molecules have been designed in order to exhibit semiconducting and luminescent properties, as well as liquid crystalline phases and/or stable thin film forming behaviour. The thermal properties were evaluated by DSC, TGA and polarizing optical microscopy. The optical properties were investigated by their absorption and emission spectra. This thesis presents 4 series of compounds: **1)** liquid crystals containing the heterocycle 1,3,4-oxadiazole with a similar hockey stick molecular shape. The core containing the heterocycle is linked to different aromatic moieties by a carbon-carbon triple bond using Sonogashira's coupling reaction. These compounds exhibited nematic and smectic LC phases, typical of calamitic compounds, and also strong blue fluorescence; **2)** liquid crystals based on the bent core of 1,4-disubstituted-[1,2,3]-triazole prepared through click-reaction, 1,3-dipolar cycloaddition of an aromatic azide to different terminal arylacetylenes. They showed preferentially SmC phase in a wide range of temperature and weak fluorescence in solution; **3)** V-shaped molecular soft materials containing the central core 2,3-dicyanopyrazine. The final compounds were obtained by esterification reaction between the diphenol, containing the heterocycle, and different aromatic carboxylic acids. These compounds were not liquid crystals and, the non-planarity, also confirmed by the X-ray crystalline structure, led to an intrinsic transparent film forming property. Due to different molecular packing in solid phase such compounds exhibited fluorescence in a wide range of the spectrum (from blue to green); **4)** Discotic molecular soft materials based on the heterocycle tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazines (TTT) is proposed as a new core for discotic LCs, and was synthesized by the reaction between aryltetrazoles and cyanuric chloride. After melting, such compounds do not crystallize remaining in a super-cooled state. Consequently stable films are achievable. All these final compounds exhibited strong blue fluorescence. The chemical structure of the heterocycle TTT was totally characterized, including  $^{15}\text{N}$  NMR, theoretical calculations and X-ray diffractometry analysis, which confirmed definitely the isomeric form of the triazole ring. A discotic LC containing the core TTT and showing a columnar hexagonal phase was synthesized and characterized. A study of charge transporting in the hexagonal columnar phase of this compound is also described.

# INTRODUÇÃO

A química orgânica sintética trata do planejamento e construção de novas estruturas moleculares a partir de átomos e outras moléculas (geralmente mais simples) usando ferramentas já conhecidas ou por vezes criando-se novas soluções para alvos complexos. Poucas atividades humanas podem ao mesmo tempo unir arte e ciência em uma luta efusiva para transformar a matéria, buscando novas formas e aplicações, totalmente inspiradas na natureza. Simplificadamente, ela pode ser dividida em: i) *síntese orientada pela metodologia*, a qual engloba a invenção e descoberta de novas reações, reagentes e catalizadores e ii) *síntese orientada para a molécula-alvo*, a qual pode ser natural ou projetada, esta última englobando toda uma gama de materiais para as mais diversas aplicações: ciência dos materiais, biologia, medicina, estudo teórico e reconhecimento molecular.<sup>1,2</sup>

Com inspiração nos fenômenos de auto-montagem e auto-organização da natureza, tal como presentes em membranas celulares, fibras bio-poliméricas, vírus etc, a ciência tem nos levado na direção de arquiteturas moleculares com base em estruturas orgânicas que possam ser capazes de sofrer tais processos através de interações não covalentes, tais como ligação de hidrogênio, empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , forças de van der Waals e interações eletrostáticas. A riqueza de estruturas e aplicações resulta de uma propriedade fundamental presente em tais compostos: eles são capazes de responder reversivelmente a estímulos externos tais como químico, eletro-químico ou foto-químico. Esses materiais são conhecidos como materiais *soft* (materiais moles)<sup>3</sup> cuja funcionalização e controle de propriedades desejáveis ocorre a nível molecular, e possuem uma vasta gama de aplicações tecnológicas, principalmente na área de nanotecnologia, as quais incluem preparação de nanopartículas, modelagem para nanoestruturas, design de nanomotores e sensores, nanofios em eletrônica molecular etc.

Materiais orgânicos contendo em sua estrutura elevada conjugação  $\pi$  são de crescente interesse na área de eletrônica molecular, devido às propriedades intrínsecas de luminescência (foto e eletroluminescência) e de transporte de cargas (semicondutores orgânicos) que podem

ser utilizadas em dispositivos eletro-ópticos tais como OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz).<sup>4</sup>

### 1.1. Luminescência

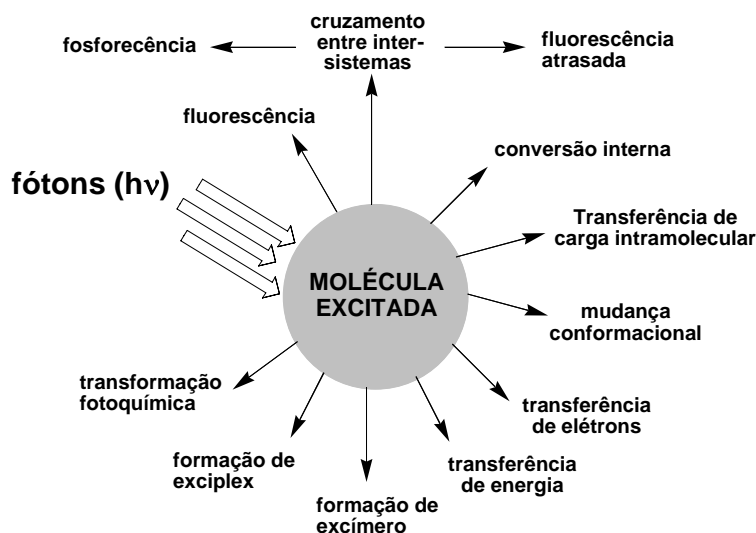
Luminescência é a propriedade de um material emitir luz (fótons) ao ser excitado eletronicamente. A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente devido às transições eletrônicas entre os orbitais  $\pi-\pi^*$ <sup>5</sup> e, seus modos de excitação, são apresentados na Tabela 1. A fotoluminescência é sempre precedida pela absorção de fótons que faz com que um elétron de um orbital ligante no estado fundamental seja promovido para um orbital não ligante (vazio) gerando um estado excitado. O retorno desse elétron para o estado fundamental pode ser acompanhado de emissão de luz, geralmente com comprimento de onda maior que o da absorção. Embora esse fenômeno tenha atraído a atenção e curiosidade humana desde à antiguidade, foi descrito cientificamente apenas em 1852 por Stokes, e atualmente, a diferença (em nm) entre o comprimento de onda máximo de emissão e o de absorção é chamado deslocamento de Stokes em sua homenagem.

**Tabela 1.** Os tipos de luminescência e seus modos de excitação.<sup>6</sup>

Tipo de luminescência	Modo de excitação
Fotoluminescência (Fluorescência e fosforescência)	Absorção de fótons (luz)
Radioluminescência	Radiação (raios-X, partículas $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
Cátodoluminescência	Feixe de elétrons
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento
Quimioluminescência	Reação química
Bioluminescência	Processo bioquímico (organismos vivos)
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultra-som

Vários processos podem envolver o caminho de de-excitação, ou retorno do elétron ao estado fundamental, como mostra a Figura 1, que competem com a fluorescência quando tais

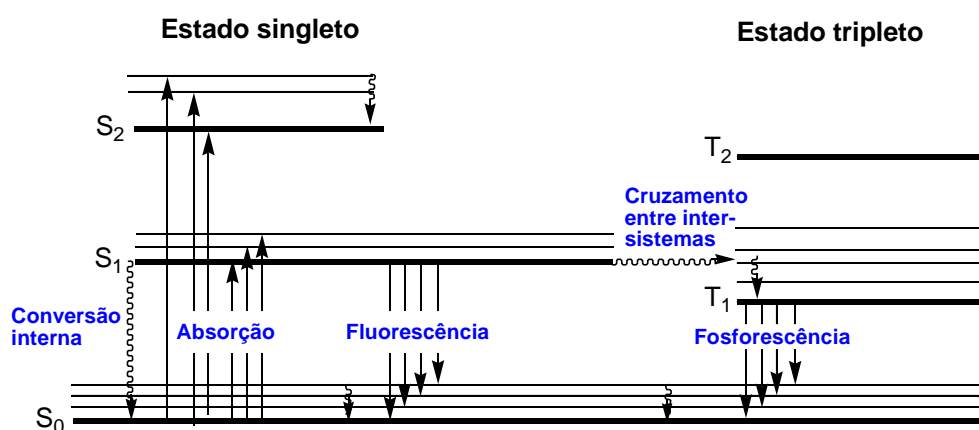
fenômenos possuem tempo de duração comparável com a média do tempo de vida das moléculas em seu estado excitado. Por exemplo, a molécula pode expelir excesso de energia ganho através da vibração de suas ligações, assim havendo a de-excitação por conversão interna (retorno ao estado fundamental sem emissão de luz), ou pode sofrer um processo chamado de cruzamento entre inter-sistemas que possivelmente leva aos fenômenos de fosforescência e fluorescência atrasada. Outros caminhos de de-excitação tais como transferência de energia ou de carga, formação de excímeros e exciplex estão associados com interações intermoleculares no estado excitado.



**Figura 1.** Processos possíveis para o caminho de de-excitação de uma molécula excitada com fótons.

O diagrama de Perrin-Jablonski, proposto a partir de 1934-35, é bastante ilustrativo para o entendimento de tais fenômenos envolvendo a absorção do fóton e subsequente perda da energia adquirida por conversão interna, ou fluorescência ou fosforescência (Figura 2). As linhas mais grossas representam diferentes níveis de energia da molécula ou estado eletrônico, enquanto que as linhas finas são níveis vibracionais associados a cada estado eletrônico. Os estados eletrônicos  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ... $S_n$  são denominados singletos, onde  $S_0$  representa o estado fundamental, ou seja, orbital ocupado de mais alta energia (HOMO). Tem essa terminologia

porque quando um dos seus dois elétrons de spin opostos ( $S = +1/2$  e  $-1/2$ ) é promovido para um orbital vazio de mais baixa energia (LUMO, podendo aqui ser representado por  $S_1$  por exemplo) ele mantém o mesmo spin e a multiplicidade de ambos o estado fundamental e excitado ( $M = 2S + 1$ ) é igual a 1. Assim essa transição é correspondente à absorção do fóton chamada também transição singlete-singlete e ocorre num intervalo de tempo de  $10^{-15}$  s.



**Figura 2.** Diagrama de Perrin-Jablonski.

O estado singlete excitado então pode, conforme representado no diagrama por uma seta ondulada, decair em energia por conversão interna através de relaxações vibracionais, sem emissão de luz. O retorno do estado  $S_1$  para o fundamental  $S_0$  acompanhado de emissão de luz é o que se chama fluorescência, com tempo de vida do estado excitado entre  $10^{-10}$ - $10^{-7}$  s. Entretanto, em algumas moléculas, no estado excitado pode haver uma inversão do spin através do processo chamado cruzamento entre inter-sistemas, assim gerando um estado tripleto (representado por  $T_1, T_2...T_n$ ) com multiplicidade de spin igual a 3. O retorno de  $T_1$  para o estado fundamental  $S_0$  com emissão de fóton é chamado fosforescência, com maior tempo de vida do estado excitado na ordem de  $10^{-6}$  a 1s.

A única diferença entre fotoluminescência e eletroluminescência é seu mecanismo de excitação, ou seja, seus estados excitados são idênticos. Na eletroluminescência um campo

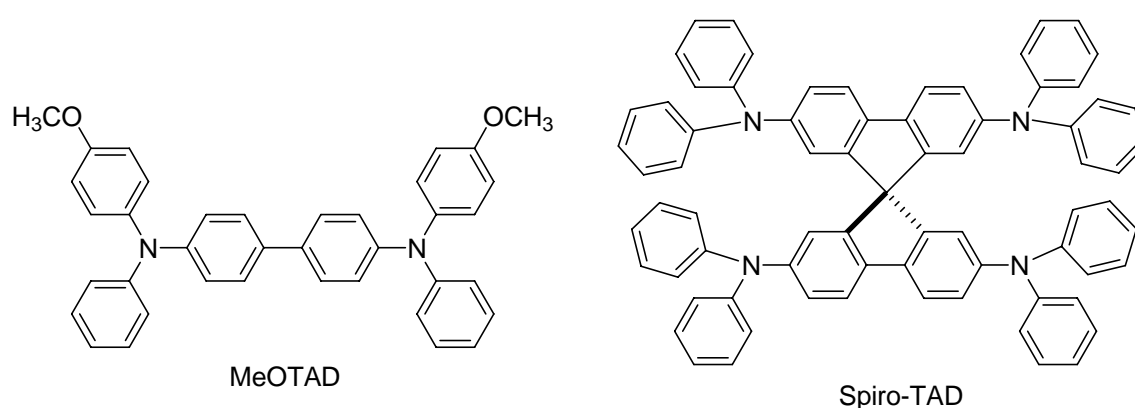
elétrico é aplicado no material (geralmente filme sólido), fazendo com que buracos sejam injetados do ânodo e elétrons do cátodo. Sob influência do campo elétrico, tais cargas positivas (buracos) e negativas (elétrons) são transportadas na direção do eletrodo de sinal oposto através do material. No percurso, essas cargas se encontram e recombina-se retornando ao estado fundamental com emissão de luz.

## 1.2. Transporte de cargas em filmes sólidos de semicondutores

Em uma molécula orgânica os elétrons ocupam níveis diferentes de energia. No estado sólido, a influência de moléculas vizinhas pode levar a novos conjuntos de níveis de energia fornecendo mecanismo para os elétrons se moverem. Quando o espaçamento de energia entre o orbital HOMO e o LUMO (*bandgap*) é pequeno o suficiente para que a energia térmica disponível promova elétrons para estados excitados, o espaço vazio deixado pela saída desse elétron na banda de valência pode ser visto como uma carga positiva ou buraco a qual pode ser evidentemente deslocada por essa banda através do material, enquanto que na banda vazia, os elétrons excitados são móveis, podendo haver condução de elétrons, por isso chamada banda de condução. Isso ocorre em semicondutores, onde o aumento de temperatura ocasiona em aumento de condução em contraste com o comportamento de um condutor metálico. Existem semicondutores intrínsecos, mas um grande número de compostos orgânicos apenas conduz auxiliados pela dopagem com materiais possuindo níveis de energia da banda de valência mais elevados, ou da banda de condução mais baixos, e assim, mais propensos a doarem elétrons extras (dopantes doadores) ou aceitarem elétrons extras (dopantes aceptadores) respectivamente. Mesmo em muitos materiais orgânicos com razoável conjugação  $\pi$ , uma diferença de *bandgap* muito larga, torna às vezes impossível de promover a condução termicamente, ou seja, excitar e desemparelhar os elétrons. Assim, pode-se usar energia óptica (fótons) para promover os elétrons para o estado excitado (absorção) gerando o

que se chama de fotocondução. Máquinas fotocopadoras e impressoras a *laser* atualmente utilizam-se desse princípio empregando materiais orgânicos fotocondutores.

A influência das moléculas vizinhas transforma os níveis de energia da espécie isolada em bandas de energia permitidas para o elétron no sólido. Quanto mais forte a interação das moléculas mais alargadas são as bandas, o que permite que os elétrons movam-se rapidamente. No entanto, para que se movam rapidamente depende de quão forte os elétrons são espalhados, e isso irá depender de uma estrutura altamente organizada no estado sólido. E é exatamente isso um dos principais problemas que ocorre em processos de condução de carga e luminescência em dispositivos eletro-ópticos orgânicos. Materiais poliméricos, que são os mais empregados atualmente, são acarretados de impurezas e imperfeições que levam a um maior espalhamento desses elétrons. Ao contrário, matérias moles de baixa massa molar, capazes de gerar filmes estáveis, são materiais molecularmente uniformes que podem ser purificados por técnicas bem conhecidas, e que podem formar estruturas macroscopicamente organizadas com uma maior eficiência em dispositivos eletro-ópticos.

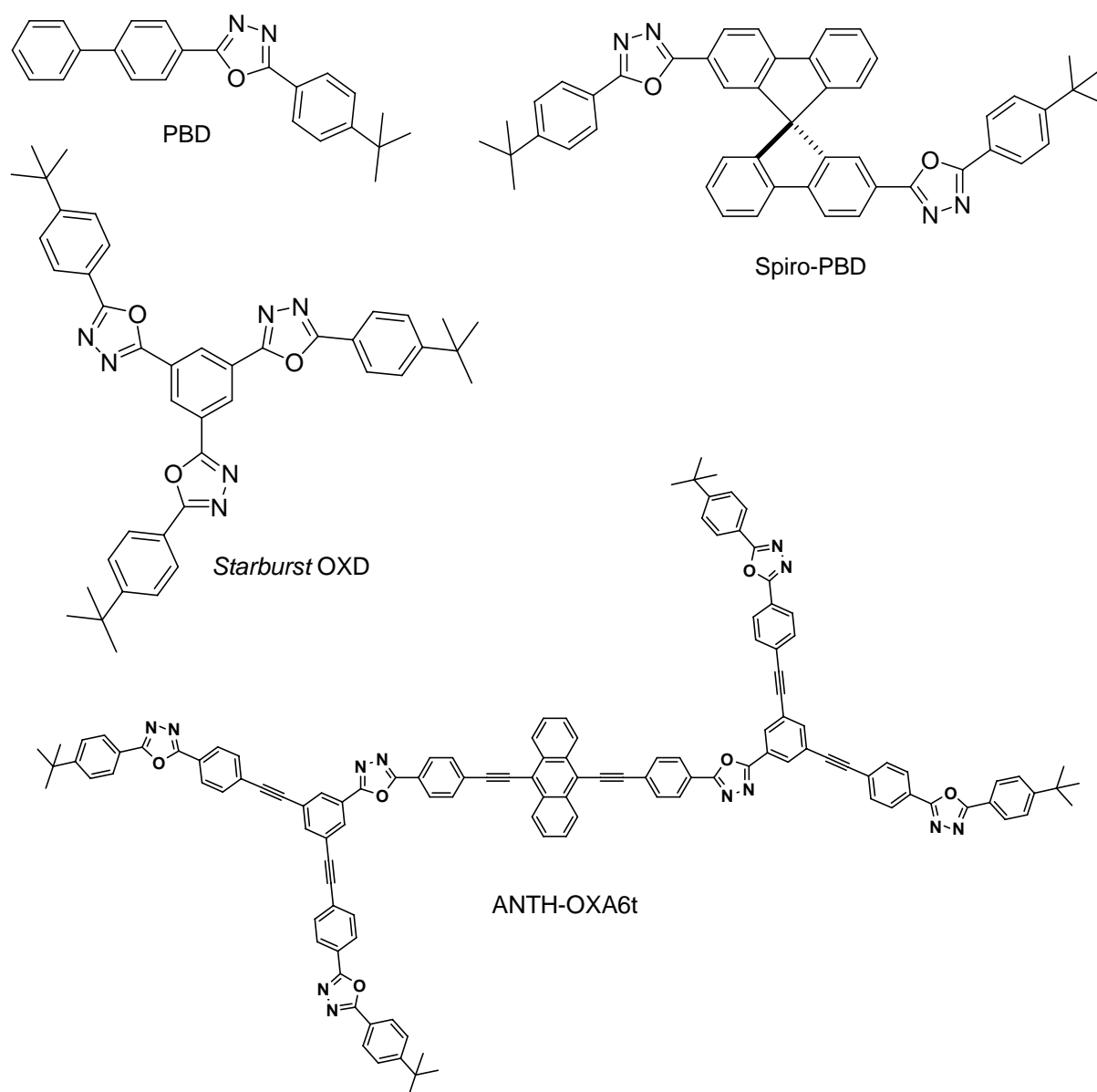


**Figura 3.** Exemplo de compostos orgânicos transportadores de buracos.

Materiais moleculares doadores de elétrons transportam buracos (na verdade, o que se movem são os elétrons, migrando uma carga positiva de uma molécula para outra vizinha) e a classe mais característica de compostos é a das arilaminas tais como o MeOTAD e spiro-TAD



(Figura 3). A verdade é que a maioria das moléculas orgânicas são ricas em elétrons e são melhores transportadores de buracos e pobres transportadores de elétrons. Contudo, classes de compostos contendo *N*-heterociclos, tais como o 1,3,4-oxadiazol, tem sido exploradas como camada transportadora de elétrons em OLEDs, devido sua alta afinidade eletrônica.<sup>7</sup> Assim, alguns exemplos de materiais moleculares transportadores de elétrons são o PBD, o spiro-PBD, *starburst* OXD e ANTH-OXA6t (Figura 4).



**Figura 4.** Exemplo de compostos orgânicos transportadores de elétrons contendo heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Para incrementar a processabilidade e estabilidade morfológica de compostos moleculares, necessária à sua aplicação, é comum a preparação de compostos globulares em forma de estrela (*starburst*)<sup>8</sup> ou dendríticos (*ANTH-OXA6t*)<sup>9</sup> e *spiro* compostos<sup>10</sup> (Figuras 3 e 4), cuja falta de planaridade e aumento da demanda estérica leva à formação de filmes não-poliméricos estáveis onde as propriedades semicondutoras e luminescentes intrínsecas permanecem inalteradas. Uma boa qualidade do filme está diretamente relacionada com sua estabilidade térmica, geralmente busca-se compostos de elevado ponto de fusão e de decomposição. Tais compostos tem a desvantagem de ser na maior parte insolúveis e impróprios para formar filmes via técnica de *spin-coating*, assim são aplicados no dispositivo via deposição à vácuo, o que de certa forma, limita e dificulta o processo. Então, materiais moles contendo em sua estrutura quebra de planaridade e longas cadeias alifáticas terminais, que melhorariam sua processabilidade, solubilidade em solventes orgânicos e organização estrutural promovida por possíveis arranjos em fases líquido-cristalinas, são interessantes alvos de pesquisa.

## 2. Cristais líquidos: Materiais moles auto-organizados

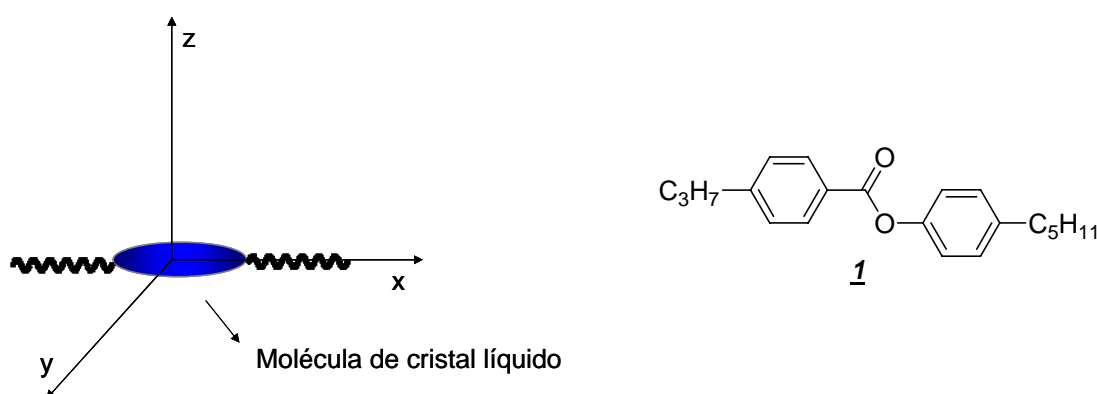
Cristais líquidos são importantes materiais eletrônicos moleculares, presente em tecnologia de mostradores planos (Liquid crystal displays, LCDs) de calculadoras, relógios, celulares, laptops, televisores, painéis de carros e aviões etc.<sup>11</sup>

Cristais líquidos são materiais moles que representam um número de diferentes estados separados da matéria altamente ordenados e fluídos, os quais, abrangem um vasto número de tópicos de pesquisa e aplicações em uma interdisciplinaridade que vai da física e química à biologia e engenharia.<sup>12</sup> Em biologia, por exemplo, é agora percebido que algumas proteínas, componentes das membranas celulares, e inclusive o DNA são líquido-cristalinos por natureza. No campo da física, cristais líquidos estão sendo empregados como semicondutores, e em química, novas estruturas vêm sendo sintetizadas de maneira a

investigar a conexão entre estrutura química e propriedades físicas, por exemplo, a inclusão de quiralidade levou a descoberta de efeitos não-lineares tais como termocromismo, eletroclinismo, ferroeletricidade e antiferroeletricidade em sistemas liquido-cristalinos. Além disso, fora a aplicação mais conhecida em mostradores (*LCDs*) cristais líquidos têm uso práticos em moduladores de luz, materiais fotônicos, sabões e detergentes, polímeros, elastômeros, músculos e pele artificiais, sensores químicos e elétricos, dispositivos eletroluminescentes, sistema de liberação controlada de fármacos etc.<sup>12</sup>

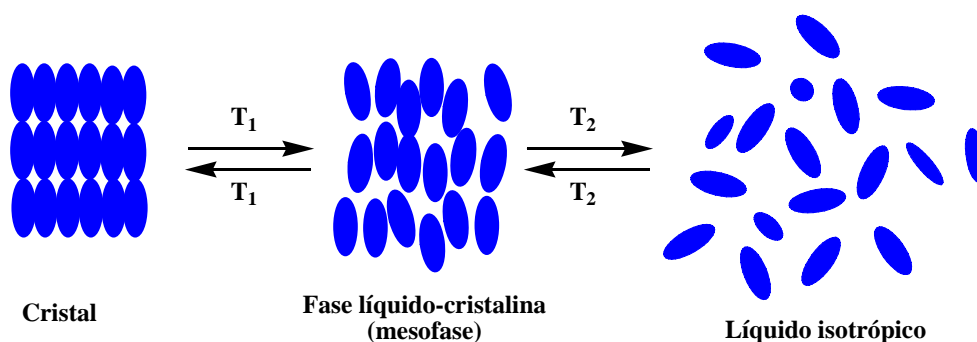
## 2.1. Definição e caracterização do estado líquido-cristalino

Um cristal líquido é definido como sendo toda organização molecular a qual combina ordem e fluidez. Um fluido comum é isotrópico por natureza: suas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas etc., são invariáveis sob qualquer perspectiva. Em uma molécula de cristal líquido (exemplo composto 1) existe uma elevada anisometria, isto é, um dos eixos moleculares é muito mais alongado ou mais encurtado do que os outros dois (Figura 5). Isso faz com que o material possua, a uma determinada faixa de temperatura, certo grau de ordem intermediário a do estado sólido cristalino e do líquido isotrópico, exibindo a fluidez de um líquido e a anisotropia óptica de um sólido.



**Figura 5.** Representação esquemática da anisometria geométrica de uma molécula líquido-cristalina (Ex. Composto 1): o eixo molecular  $x$  é muito mais alongado que os eixos  $y$  e  $z$ .

O primeiro cristal líquido foi descoberto em 1888 quando Friedrich Reinitzer relatou a presença de um fenômeno intrigante quando aquecia cristais de benzoato de colesterila (ainda não se conhecia a estrutura química deste composto). Ele observou que a substância fundia para um líquido turvo a 145,5 °C e se tornava um líquido translúcido a 178,5 °C. O mesmo era observado no resfriamento. Após discussões com o físico alemão O. Lehmann,<sup>13</sup> levou a identificação de uma nova fase da matéria: *fase líquido-cristalina* ou *mesofase* (Figura 4).



**Figura 6.** Representação esquemática das fases cristal, líquido isotrópico e cristal líquido. Fusão do cristal para a mesofase a temperatura  $T_1$  e entrada para o líquido isotrópico a temperatura  $T_2$ .

O primeiro passo na investigação das fases de um cristal líquido é via análise térmica. Quando um cristal líquido no estado cristalino é sujeito a aquecimento, a energia fornecida quebra a rede cristalina levando à fase líquido-cristalina (mesofase). Com o aumento da temperatura essa fase absorverá energia suficiente para se tornar um líquido isotrópico. Análises térmicas permitem a detecção desta sequência de transições de fases, e as mais empregadas para este tipo de materiais são *microscopia óptica de luz polarizada* (MOLP) e *calorimetria diferencial de varredura* (DSC).

A MOLP é acoplada a um equipamento controlador de temperatura e serve muito bem para a observação das texturas das mesofases, explorando a natureza anisotrópica dos cristais líquidos e, em particular, sua birrefringência quando a amostra, *sandwichada* entre duas placas de vidro, é atravessada por luz polarizada. A análise das texturas obtidas e comparação

com um banco de dados da literatura de padrões característicos<sup>14,15</sup> é a etapa preliminar e, muitas vezes o suficiente, para o entendimento da estrutura e do tipo da fase analisada.

O uso de DSC na caracterização da mesofase é importante de maneira que pode fornecer informações sobre as mudanças físicas nos cristais líquidos. A medida da variação de entalpia ( $\Delta H$ ), obtida por essa técnica, é bastante útil para determinar mudanças de entropia que é associada à estrutura organizacional molecular da mesofase. Na temperatura de transição, as duas fases se encontram em equilíbrio e portanto é possível calcular a mudança de entropia ( $\Delta S = \Delta H / T$ ).<sup>16</sup>

Outras técnicas também se mostram úteis para o entendimento da organização estrutural das fases exibidas pelos materiais sintetizados, tais como difração de Raio-X e RMN da fase líquido-cristalina.

## 2.2. Tipos de cristais líquidos

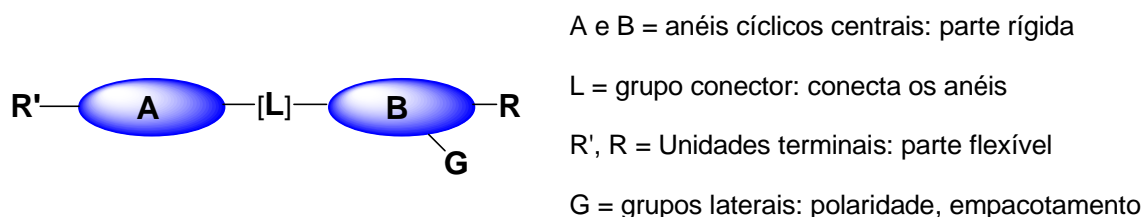
Os cristais líquidos dividem-se em duas grandes categorias: *cristais líquidos liotrópicos* e *cristais líquidos termotrópicos*.

Os cristais líquidos liotrópicos são formados por moléculas anfifílicas, as quais apresentam duas partes distintas: uma cabeça polar (frequentemente iônica) e uma calda apolar (frequentemente cadeias longas alifáticas). O processo de auto-montagem de moléculas anfifílicas torna-se peça-chave na síntese de materiais supramoleculares altamente organizados.<sup>17</sup> Elas podem se auto-montar em solução aquosa em vários agregados ordenados que são unidades fundamentais geradoras do mesomorfismo (perfil líquido cristalino), tais como micelas esféricas, micelas cilíndricas, e lamelares bicamadas, dependendo da estrutura molecular ou do ambiente (Figura 7). Em solventes orgânicos, tais moléculas formam micelas reversas. A fase líquido-cristalina é dependente da concentração do solvente e da temperatura.

Os cristais líquidos termotrópicos (CLTs) são formados por moléculas com forte anisometria geométrica, sendo a unidade fundamental geradora do mesomorfismo a própria



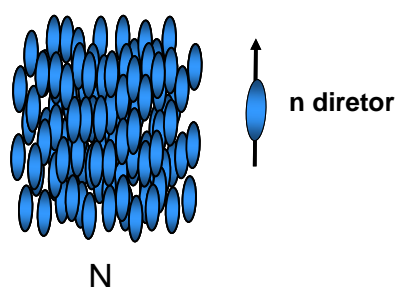
descrever a estrutura de uma molécula de cristal líquido calamítico é apresentada na figura 8.<sup>18</sup>



**Figura 8.** Representação ilustrativa da estrutura de uma molécula de um cristal líquido calamítico.

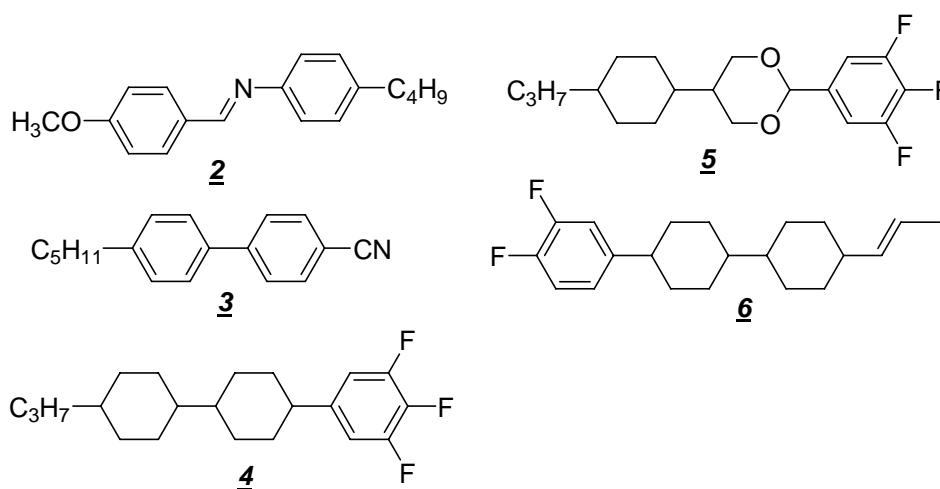
As moléculas em geral são constituídas de uma parte rígida central com dois ou mais anéis (A e B) que são frequentemente aromáticos ou heteroaromáticos (ex., 1,4-fenil, 2,5-pirimidinil, 2,6-naftil) mas podem também ser alicíclicos (ex., *trans*-1,4-ciclohexil). Estes anéis podem ser ligados entre si através de grupos conectores (L), que são basicamente grupos funcionais (ex., N=C, N=N, COO, COS, C=C, C≡C), ou mesmo ligados diretamente. Ainda, L pode ser um metal complexado aos centros A e B, levando assim a um metalomesógeno.<sup>19</sup> As unidades terminais são geralmente constituídas por cadeias alifáticas longas diretamente ligadas ao anel, ou ligadas através de ligação éter (ex., alcoxila R-O-Ar onde R representa cadeia alifática), embora possa haver uma única cadeia alifática terminal flexível de um lado e um grupo compacto polar na extremidade do lado oposto (ex., NO<sub>2</sub>, CN). Ainda para o estudo e/ou melhoramento do perfil líquido cristalino podem ser inseridos na parte aromática alguns grupos laterais dos mais variados tipos e tamanhos. No entanto, os mais empregados são grupos altamente polares e pequenos tais como NO<sub>2</sub>, F, Cl etc.

Cristais líquidos calamíticos exibem normalmente dois tipos de mesofases: **nemática** e **esmélicas**.<sup>20</sup> Em termos de ordenamento molecular, a fase nemática, representada pela letra N, aproxima-se mais do estado líquido, sendo a fase líquido-cristalina com menor nível de ordem molecular, composta por moléculas com fracas interações laterais, e tendo apenas alguma ordem orientacional, onde o eixo molecular mais longo aponta numa média numa direção preferencial a um vetor *n*, chamado eixo *n* diretor (Figura 9).



**Figura 9.** Representação ilustrativa das moléculas (bastões azuis) arranjos em uma fase nemática (N).

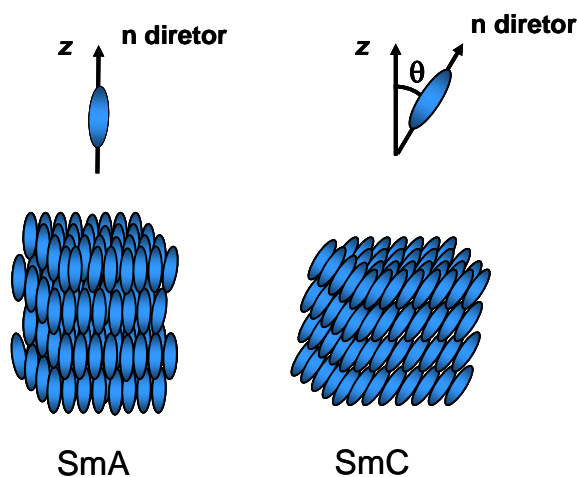
Esta mesofase é, do ponto de vista tecnológico, muito importante e vem sendo a mais aplicada na fabricação de mostradores (*displays*): os assim chamados mostradores de nemático torcido (*twisted nematic displays, TND*).<sup>21</sup> Compostos ou mistura de compostos possuindo fase nemática à temperatura ambiente foram alvos sintéticos para aplicações em displays desde o final da década de 60 (Figura 10). Entre os compostos mais utilizados destacam-se a classe de bases de Schiff (composto 2) e classe de cianobifenilas (composto 3) muito empregados no passado, até os compostos modernos chamados superfluorados, que são atualmente empregados em displays de cristal líquido de matriz ativa e super-torcidos tais como compostos 4 a 6.<sup>22</sup>



**Figura 10.** Estrutura química de alguns cristais líquidos exibindo fase N à temperatura ambiente.

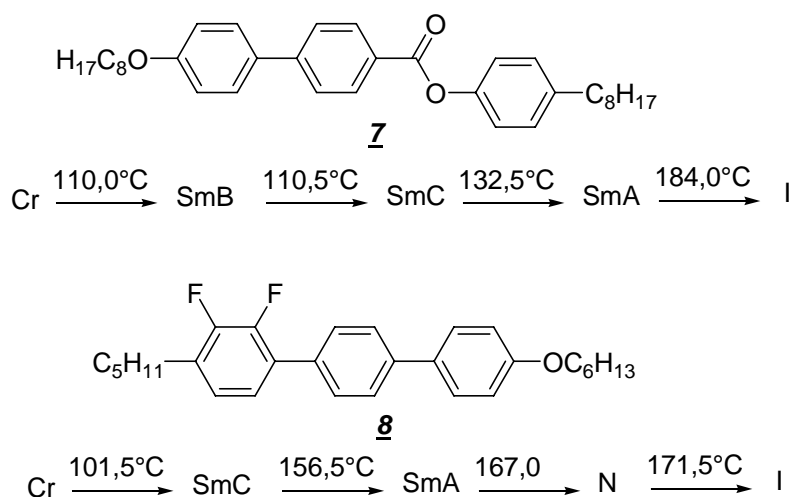


Nas fases esmélicas, representadas por Sm, as moléculas mostram ordem orientacional e posicional de curto alcance, estando arranjadas em camadas.<sup>23</sup> Possuem interações laterais mais fortes e maior viscosidade comparadas com a mesofase nemática. Essas mesofases são designadas por letras (SmA, SmB, SmC... SmK) de acordo com a orientação da direção preferencial das moléculas (*n diretor*) em relação à normal da camada ( $z$ ) e à organização dos centros das moléculas dentro dessa camada. As mais normalmente observadas em cristais líquidos são a SmA e SmC (Figura 11). Na fase SmA os longos eixos moleculares são orientados paralelamente a normal das camadas  $z$ ; na SmC, o *n diretor* é inclinado em um ângulo  $\theta$  a normal  $z$ .



**Figura 11.** Ilustração dos arranjos moleculares dentro das fases SmA (direção das moléculas *n diretor* paralelo a normal  $z$  das camadas) e SmC (*n diretor* inclina-se de um ângulo  $\theta$  em relação a  $z$ ).

Algumas moléculas que apresentam mesofases esmélicas são mostradas na figura 12, bem como suas temperaturas de transição.<sup>24</sup>

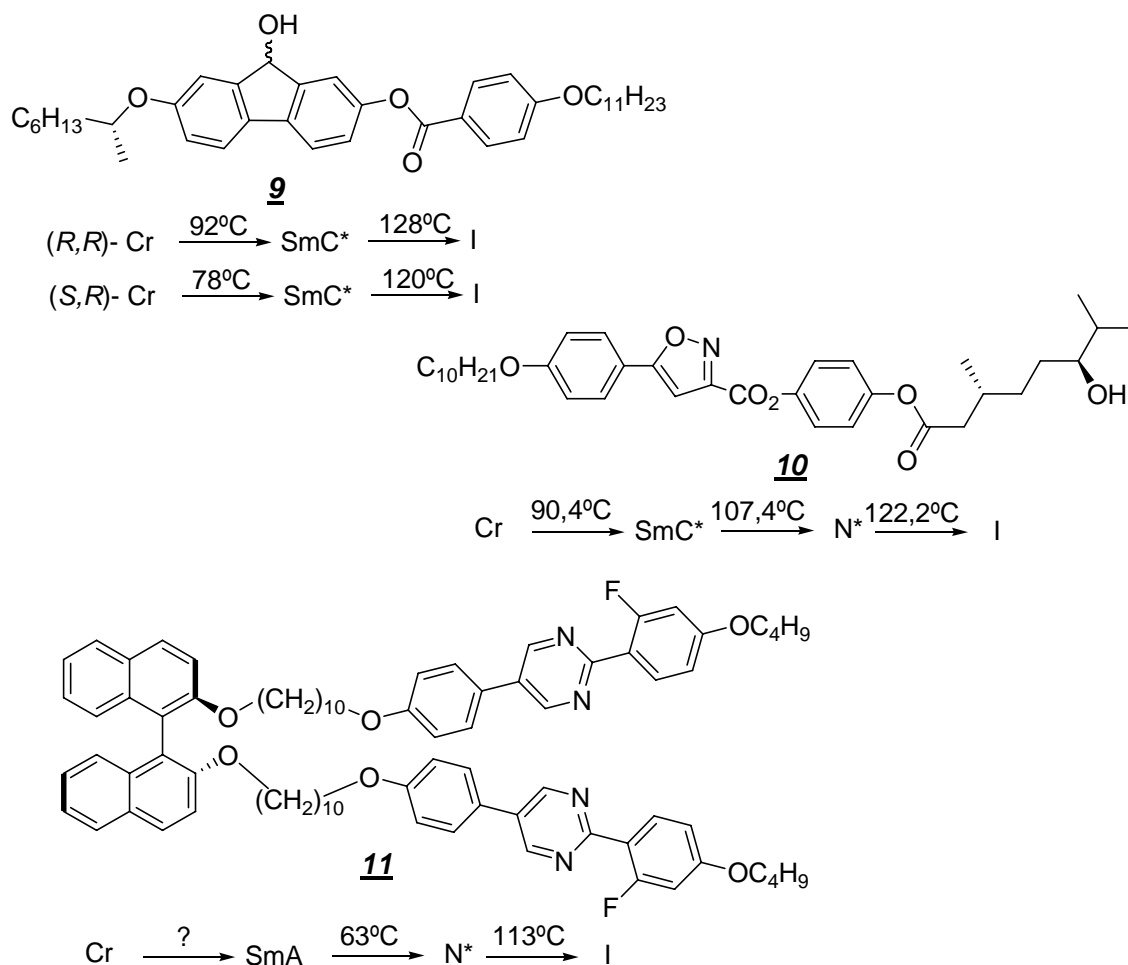


**Figura 12.** Mesofases e temperaturas de transição exibidas pelos compostos **7** e **8** (Exemplo de moléculas que exibem fases esmécticas).

Existem ainda poucas aplicações para fases esmécticas em dispositivos eletro-ópticos.<sup>25</sup>

A propriedade de maior importância na aplicação em displays usando fases esmécticas consiste na ferroeletricidade exibida pela fase SmC de moléculas de cristal líquido contendo um centro quiral (designada fase SmC\*). Moléculas de cristais líquidos possuindo centro quiral apresentam simetria reduzida, que é traduzida em uma redução na simetria espacial e formação de um ordenamento helicoidal das moléculas constituintes da mesofase, o que faz com que algumas destas fases apresentem propriedades não-lineares, tais como ferroeletricidade e piroeletricidade.<sup>26</sup>

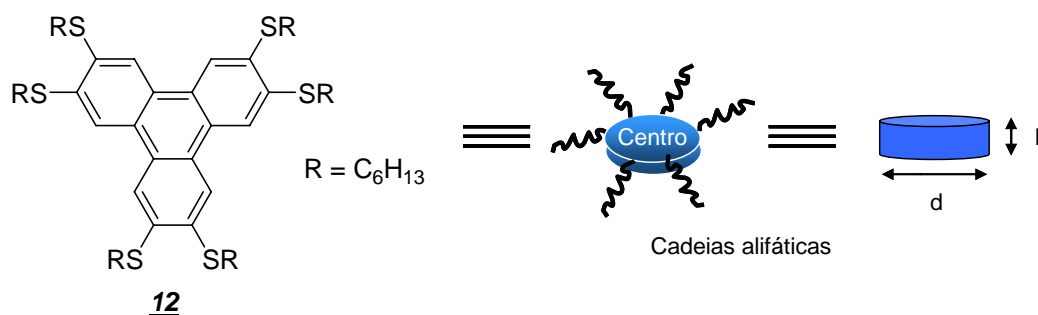
Moléculas quirais contendo mesofase SmC\* apresentam um papel fundamental no desenvolvimento comercial de *microdisplays* refletivos de alta resolução devido à suas propriedades de rápido tempo de resposta eletro-óptica e largo ângulo de visão. Assim, um grande número de diferentes cristais líquidos quirais foi sintetizado e suas propriedades avaliadas, buscando-se novos centros rígidos e novas fontes de quiralidade.<sup>27</sup> Alguns exemplos são mostrados na Figura 13.



**Figura 13.** Exemplos de cristais líquidos quirais e suas respectivas temperaturas de transição.

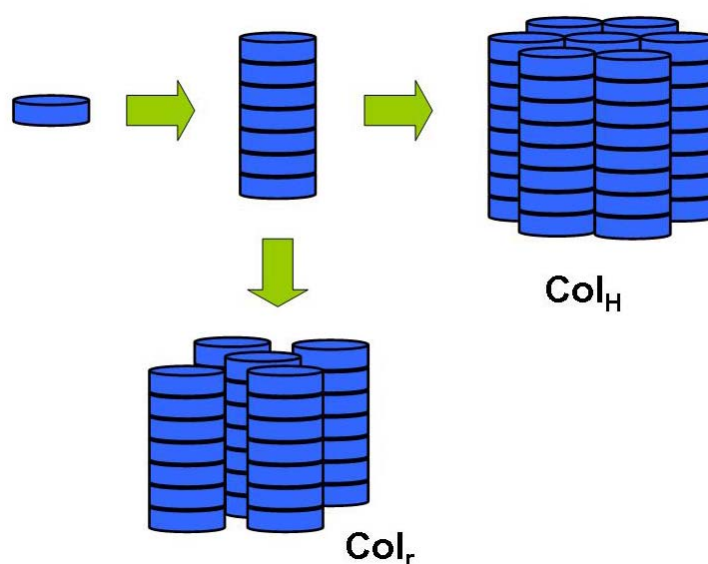
### 2.2.2. Cristais líquidos discóticos e suas fases

Uma outra classe de cristais líquidos termotrópicos baseados em estruturas moleculares discóticas (em forma de disco) foi descoberta em 1977. As primeiras séries de compostos desta nova classe pertenciam a derivados do benzeno e trifenileno hexa-substituídos sintetizados pelo grupo de S. Chadrsekhar.<sup>28</sup> Tais moléculas discóticas tipicamente são constituídas de um centro aromático policíclico em forma de disco, rodeado por cadeias alifáticas em sua periferia (Figura 14).



**Figura 14.** Exemplo de uma molécula de cristal líquido discótico e representações ilustrativas para a forma geral de cristais líquidos discóticos, onde  $d \gg L$ .

Moléculas com essa geometria tem a propriedade de se auto-montarem em colunas através de interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , interações dipolar ou quadrupolar, interações de transferência de carga e interações de van der Waals entre as cadeias terminais. Nas colunas, por outro lado, existe uma ordem orientacional e posicional, onde a distância de separação vertical entre os centros das moléculas discóticas é na ordem de  $0,35 \text{ nm}^{29}$ , de maneira que existe considerável sobreposição dos orbitais  $\pi$ . Essas colunas se auto-organizam de maneira que cada uma delas ocupe um vértice de um hexágono, ou retângulo gerando assim as fases colunar hexagonal ( $Col_H$ ) e retangular colunar ( $Col_r$ ) respectivamente (Figura 15).

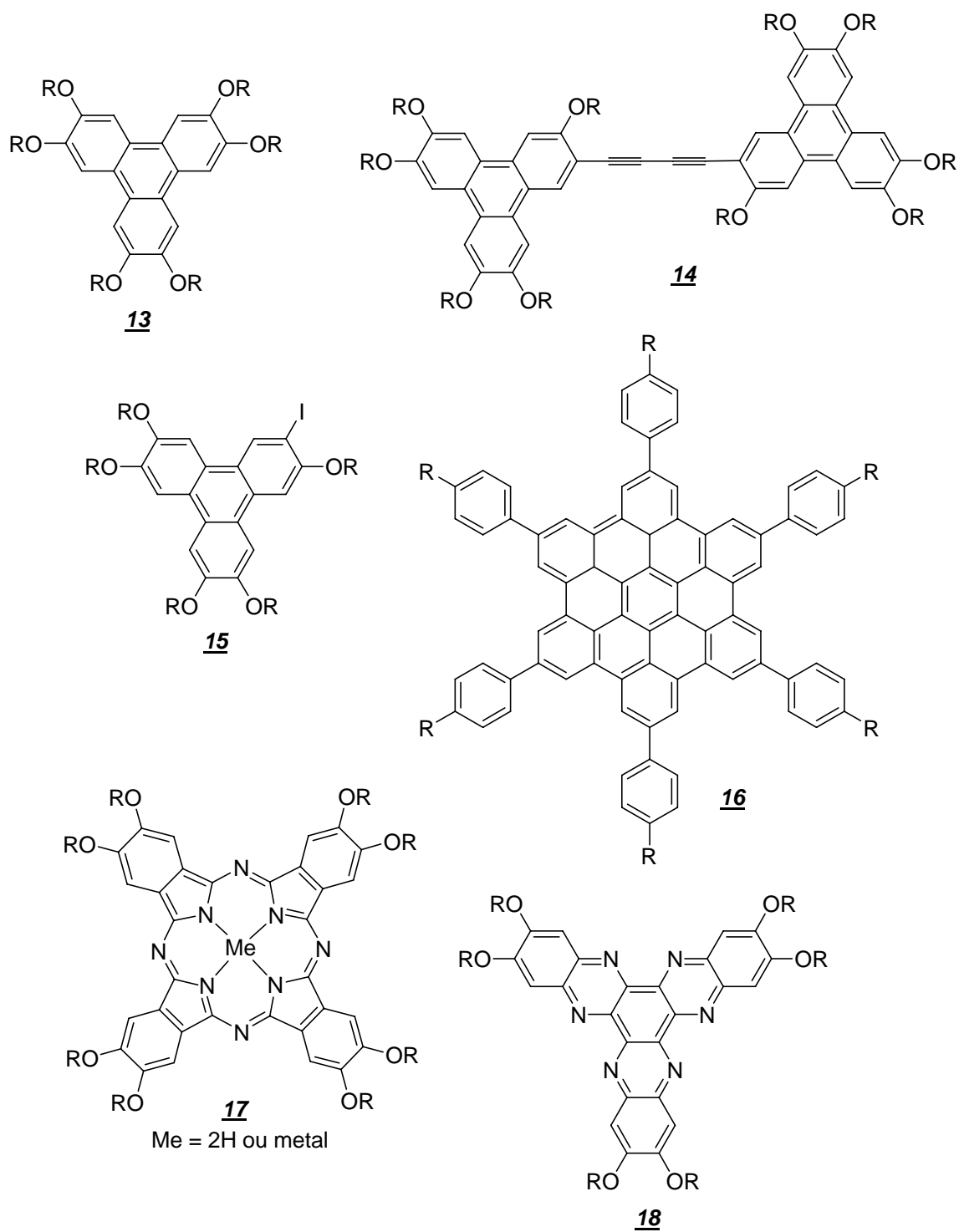


**Figura 15.** Representação ilustrativa dos processos de auto-montagem de um cristal líquido discótico formando colunas e subsequente auto-organização dessas colunas em arranjos das fases hexagonal colunar ( $Col_H$ ) e retangular colunar ( $Col_r$ ).

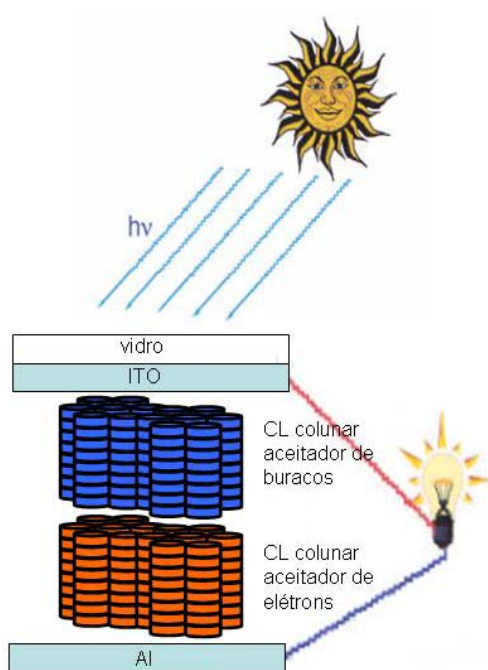
O interesse na síntese e caracterização de cristais líquidos discóticos exibindo fases colunares aumentou consideravelmente desde que Adam e colaboradores<sup>30</sup> relataram elevada mobilidade de elétrons na fase Col<sub>H</sub> exibida pelo composto **12**, fotocondução na ordem de 0,1 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, até a época, maior do que qualquer outro material orgânico. Devido à separação promovida pela presença das cadeias alifáticas, as interações intermoleculares são muito mais efetivas entre moléculas da mesma coluna do que com moléculas da coluna vizinha. Como consequência, a condutividade ou transporte de carga se dá de maneira uni-dimensional, demonstrando ser mais efetiva paralela ao eixo n diretor das colunas do que perpendicular. Assim, essas colunas funcionam como fios moleculares (nano-fios) com vasta gama de aplicações em eletrônica molecular, como por exemplo fotocondutores, OLEDs, células solares foto-voltáicas e sensores químicos<sup>31</sup>.

Hoje há um vasto número de cristais líquidos discóticos sintetizados com os mais variados centros. Dentre os mais estudados incluem-se os derivados de trifenileno<sup>32</sup>, hexabenzocoronenos<sup>33</sup> e ftalocianinas<sup>34</sup> (alguns exemplos de cristais líquidos discóticos são mostrados na Figura 16).

Compostos contendo vários anéis condensados tais como o do composto **16** possuem vasta aplicação tecnológica devido sua elevada organização, excelente transporte de cargas (no caso desse, de buracos) e estabilidade térmica. Em dispositivos eletrônicos tais como células solares fotovoltaicas, a foto-sensibilidade pode ser melhorada por misturar compostos doadores e aceptadores de elétrons (Figura 17).<sup>35</sup> Cristais líquidos derivados de hexaazotrifilenos, tal como **18**, são importante classe de cristais líquidos aceptadores de elétrons (ou chamados tipo-*n*)<sup>36</sup>.

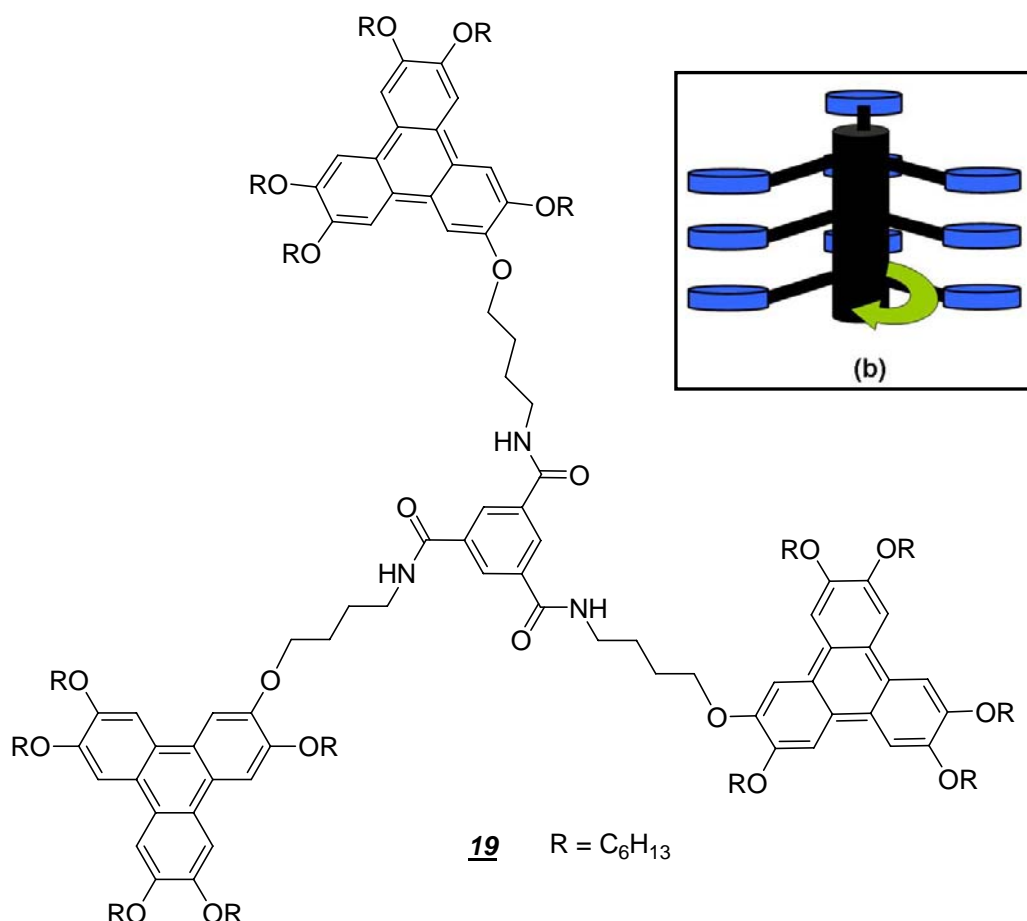


**Figura 16.** Estruturas moleculares de alguns cristais líquidos discóticos.  $R$  = cadeia longa alifática.



**Figura 17.** Representação ilustrativa de uma célula solar fotovoltaica bicamada.

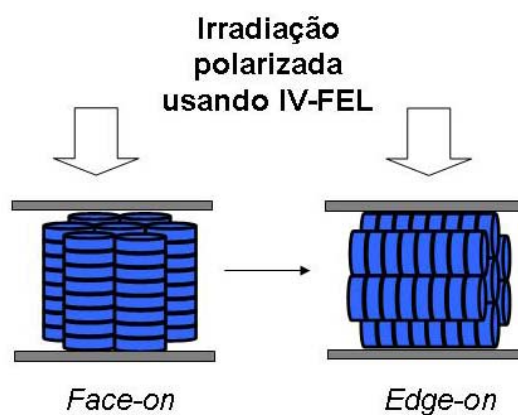
Um grande desafio na engenharia molecular é o desenho e síntese de cristais líquidos discóticos que sejam capazes de estabilizar suas colunas, diminuir as distâncias verticais entre os discos e o deslizamento lateral das moléculas dentro da coluna. Uma alternativa interessante utilizada na literatura foi a de construir centro capaz de interagir entre si através de ligações de hidrogênio, molécula **19** (Figura 18).<sup>37</sup>



**Figura 18.** Estrutura da trisamida de simetria  $C_3$ .<sup>37</sup> (b) Ilustração mostrando a coluna central estabilizada por ligação H (preto) circundada por 3 colunas de trifênileno (azul) com estaqueamento  $\pi$ . A rede helicoidal da ligação H segue orientação indicada pela seta.

De maneira a melhorar o desempenho de tais materiais discóticos é necessário que as moléculas auto-organizadas em fases colunares tenham alinhamento homeotrópico, ou seja, todas as colunas dentro do dispositivo eletro-óptico devem apontar para a mesma direção. Técnicas que podem ser empregadas consistem na preparação da superfície de contato com o cristal líquido, por mudança química, ou mesmo por criar micro-ranhas paralelas em sua superfície pelo polimento das mesmas. Outra, provada ser mais eficiente para fases discóticas bem viscosas, consiste no foto-alinhamento das colunas induzida por irradiação de IV usando FEL (*free-electron laser*) (Figura 19).<sup>38</sup>





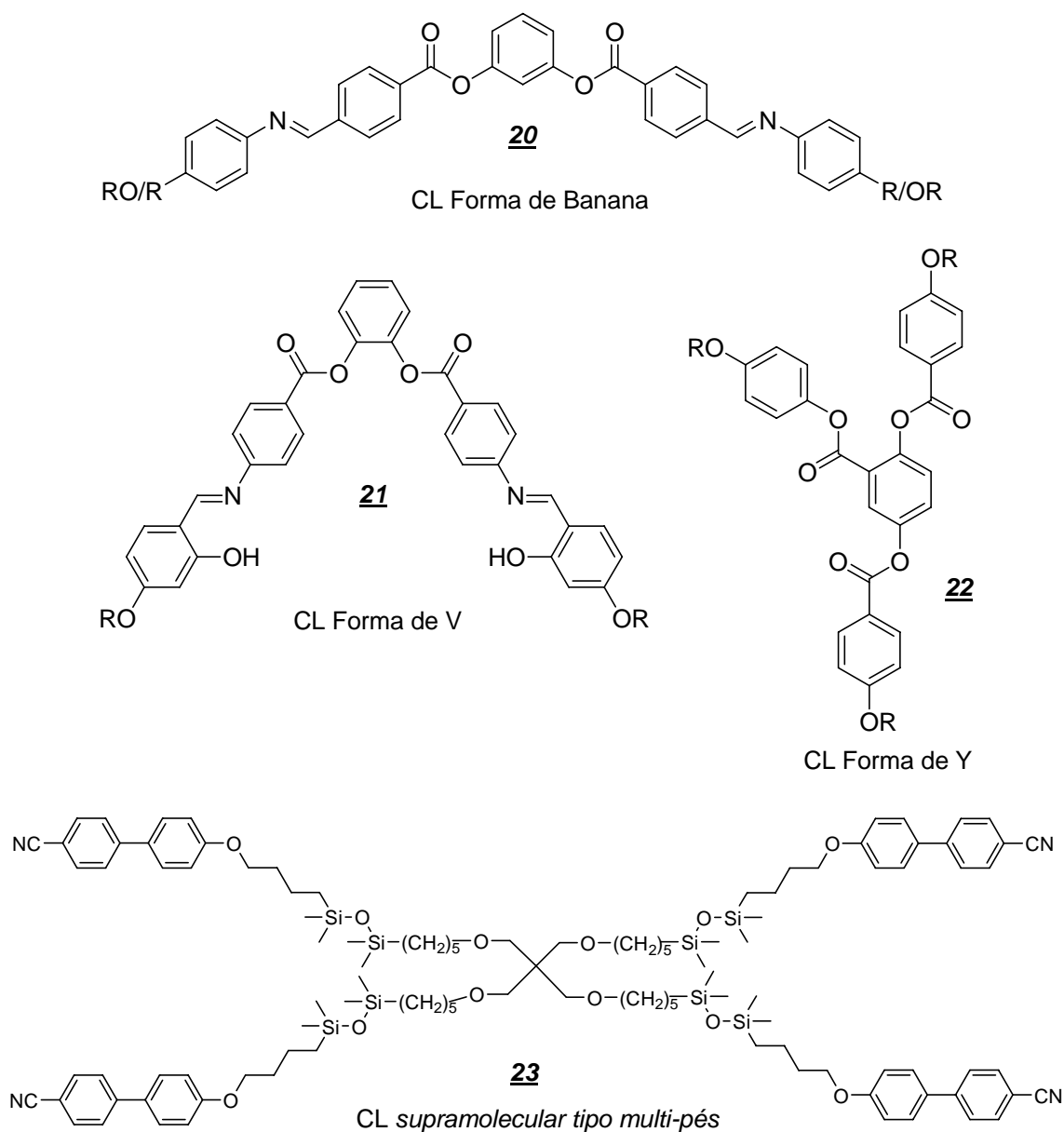
**Figura 19.** Esquema de alinhamento das colunas da mesofase Col<sub>H</sub> sob irradiação polarizada usando IV-FEL (Infra-vermelho com *free-electron laser*).

Assim como ocorre com cristais líquidos calamíticos, moléculas discóticas podem também formar fase nemática, forma-se apenas uma aglomeração com ordem orientacional com moléculas alinhadas em média com o *n* diretor, tendo-se assim a fase nemática discótica (N<sub>D</sub>). A molécula **14**, na Figura 16, é um exemplo de cristal líquido discótico que exhibe preferencialmente esse tipo de mesofase N<sub>D</sub>.<sup>39</sup>

### 2.2.3. Cristais líquidos com arquitetura molecular não-convencional

Recentemente houve um ressurgimento do interesse no planejamento molecular, síntese e caracterização de uma nova classe de cristais líquidos na qual a forma anisotrópica é distorcida dos bastões clássicos ou discos. Tais materiais são denominados cristais líquidos não-convencionais<sup>12</sup>. Oligômeros, moléculas com centro curvado, polícatenares, e dendrímeros são exemplos desta nova classe<sup>40</sup> (alguns exemplos na figura 20).

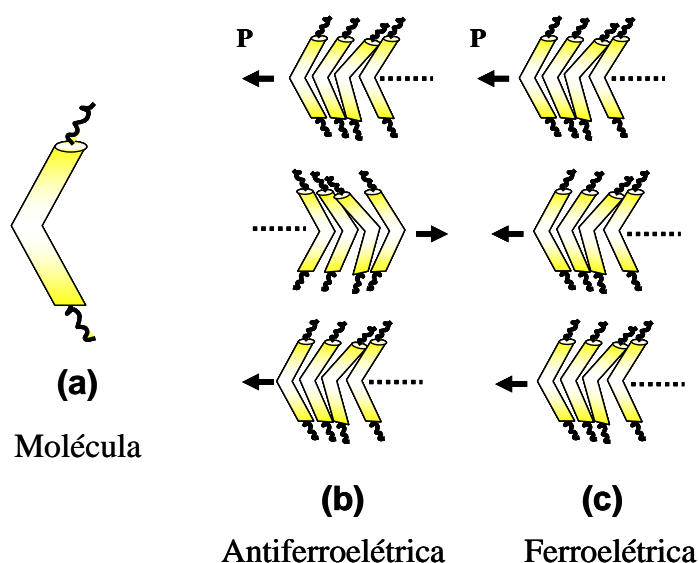
De todas as geometrias moleculares não clássicas conhecidas por possuírem propriedades líquido-cristalinas, moléculas com centro curvado tipo banana têm recebido grande atenção científica desde a descoberta, por Takezoe e colaboradores<sup>41</sup>, de que alguns destes compostos aquirais podem formar mesofases ferroelétricas, propriedades até então inerentes de cristais líquidos contendo centro quiral.



**Figura 20.** Exemplos de algumas estruturas de moléculas líquido-cristalinas com arquitetura molecular não-convencional.  $R$  = cadeias longas alifáticas.

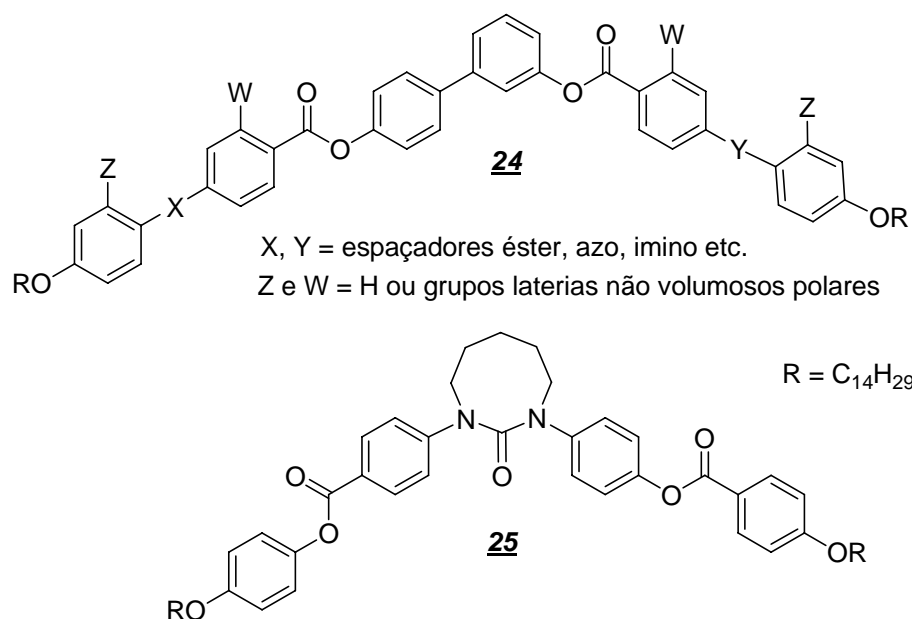
Compostos líquido-cristalinos com estrutura molecular curvada entre um ângulo de 110 a 140° são chamados cristais líquidos *banana*, os quais representam uma nova subclasse dentro dos CLTs<sup>42-46</sup>. Esses compostos podem exibir não apenas clássicas mesofases esméticas e nemática como também novas fases com simetria reduzida *tipo-esmética*, as assim chamadas fases frustradas. Estas novas fases são designadas pela letra B. Entre essas, a fase  $B_1$  é caracterizada pelo posicionamento colunar das moléculas, enquanto que a fase  $B_2$ ,

mais comum nesses materiais, e também conhecida como SmCP (SmC polar) o empacotamento se dá de forma não-centrossimétrico. Sua forma curvada favorece um empacotamento das moléculas, de tal forma que sua parte central aguda aponta na mesma direção dentro da mesma camada, levando a um eixo polar na camada (Figura 21). A existência deste eixo polar é responsável pela presença da quiralidade macroscópica e propriedades ferroelétricas encontradas na mesofase  $B_2$ .<sup>47</sup>



**Figura 21.** Representação ilustrativa de uma molécula de cristal líquido banana (a), e seu arranjo dentro das camadas nas fases antiferroelétrica (b) e ferroelétrica (c). As setas representam a polarização (P) das camadas.

Estruturas químicas mais recentes com forma banana são apresentadas na Figura 22. O centro baseado em derivados do 3,4'-bifenileno aliado à presença de longas cadeias alifáticas terminais (n-tetradodeciloxi), como no caso da estrutura 24, é bastante comum em cristais líquidos bananas recentes, pois sabe-se que é um bom gerador de mesofases  $B_2$ .<sup>48</sup> Novos centros curvados podem ainda ser composto de ciclos não aromáticos, como por exemplo compostos baseado em uréias cíclicas (estrutura 25), os quais exibem fases ferroelétricas e anti-ferroelétricas estáveis.<sup>49</sup>



**Figura 22.** Estruturas de cristais líquidos bananas recentemente estudados na literatura.<sup>48,49</sup>

### 2.3. Funcionalizando cristais líquidos

O estudo de materiais que auto-associam dentro de estruturas supramoleculares com propriedades físicas e funcionalidades desejáveis e controláveis, em escala de comprimentos meso e nanoscópico, é atualmente uma área de intensa pesquisa e provém uma abordagem para o desenho e síntese de materiais funcionais<sup>17,50</sup>. Materiais funcionais podem ser obtidos pela incorporação de algumas propriedades adicionais dentro de um cristal líquido, além de sua propriedade intrínseca de auto-organização, tais como luminescência, condução de cargas, ligações não covalentes (ligação de hidrogênio), segregação de fases etc. Abordagens que podem ser conduzidas consistem na construção de parte rígida hiper-conjugada e/ou incorporação de anéis heterocíclicos na estrutura molecular do cristal líquido.

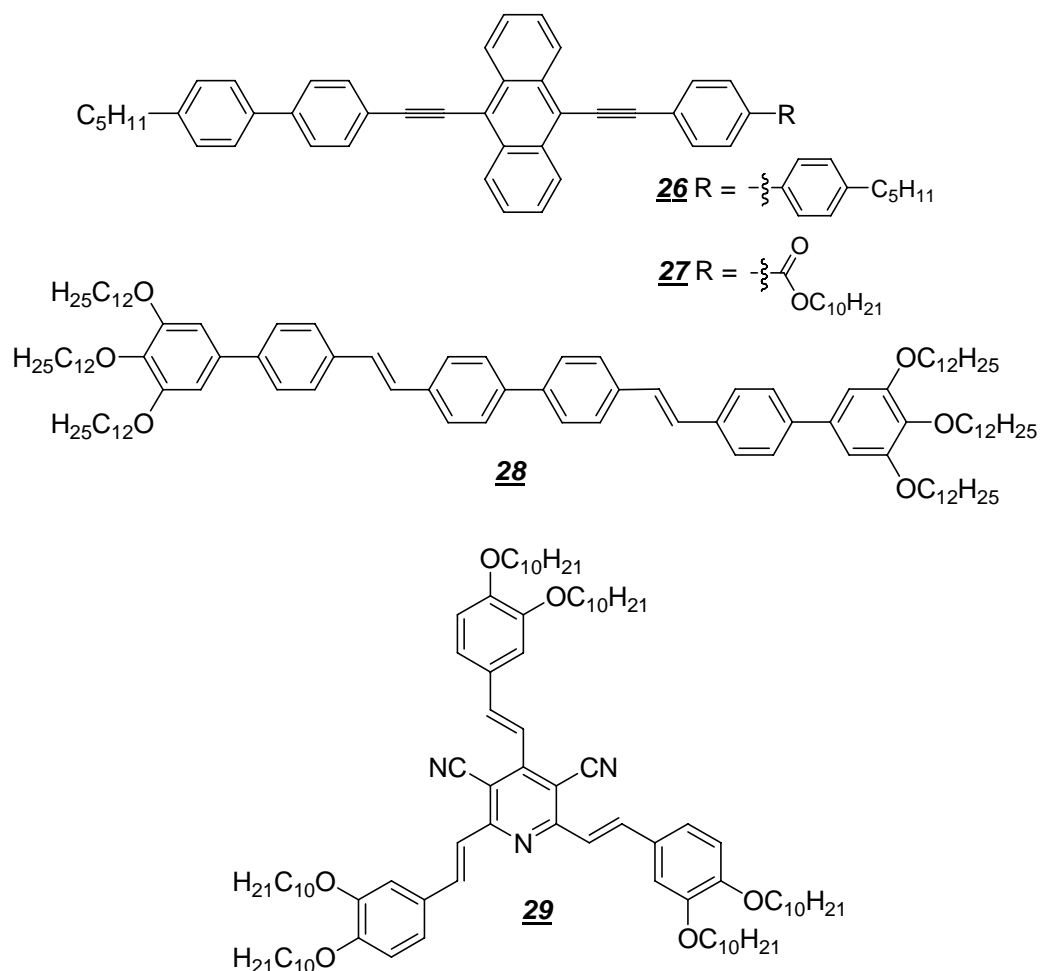
#### 2.3.1. Cristais líquidos luminescentes

Cristais líquidos com acentuado número de anéis aromáticos conjugados estão dentro dos materiais conhecidos como cristais líquidos luminescentes ou semicondutores. Esta combinação leva a mesógenos intrinsecamente luminescentes<sup>51</sup>, que em seu estado puro

formam estruturas supramoleculares auto-associadas com elevada mobilidade de carga para aplicações em dispositivos eletroluminescentes. Em adição a este processo de automontagem, alguns cristais líquidos apresentam orientações homeotrópicas uniformes, mesmo sobre substratos não tratados. Desta forma, cristais líquidos luminescentes mostram-se particularmente úteis para a fabricação de camadas uniformemente orientadas e livres de defeitos, o que pode levar à luminescência polarizada e mesmo melhorar o transporte de cargas em tais dispositivos eletro-ópticos<sup>52, 53</sup>.

Compostos fluorescentes líquido-cristalinos devem possuir em sua estrutura química elevada conjugação  $\pi$  através de vários anéis aromáticos ligados diretamente entre si, ou através de espaçadores como duplas ou triplas (Figura 23). O grande desafio científico é conciliar eficiência de luminescência com estabilidade mesomórfica. O aumento do número de anéis conjugados incrementa o poder de fluorescência, contudo, as mesofases geradas têm elevado ponto de fusão e material decompõe antes de atingir o ponto de líquido isotrópico, algo que torna difícil sua aplicabilidade. Por exemplo, composto **26** apresenta rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F$ ) de 0,75 e ponto de fusão de 240 °C decompondo dentro da fase nemático em 270 °C. A troca de um anel benzênico da estrutura por um espaçador éster, como em **27**, abaixa o ponto de fusão para 147 °C indo para o isotrópico em 209 °C, mas diminui a eficiência de luminescência em cerca de 10 %.<sup>51</sup> Algumas alternativas, encontradas na literatura, mostram fases estáveis de compostos altamente conjugados e luminescentes, ao adicionar-se às extremidades um maior número de cadeias alifáticas (Ex. Composto **28**). Muito embora isso possa representar o surgimento de fases exclusivamente colunares, como no caso desse exemplo (mesomorfismo apresentado pelo composto **28**: Cr 64 °C Col<sub>r</sub> 143 °C Col<sub>H</sub> 156 °C I). Moléculas discóticas com anéis poli-condensados que formam fases colunares são atraentes transportadoras de cargas e também apresentam forte fluorescência, como compostos contendo hexabenzocoroneno e trifenileno como núcleo central (Vide Figura 16).

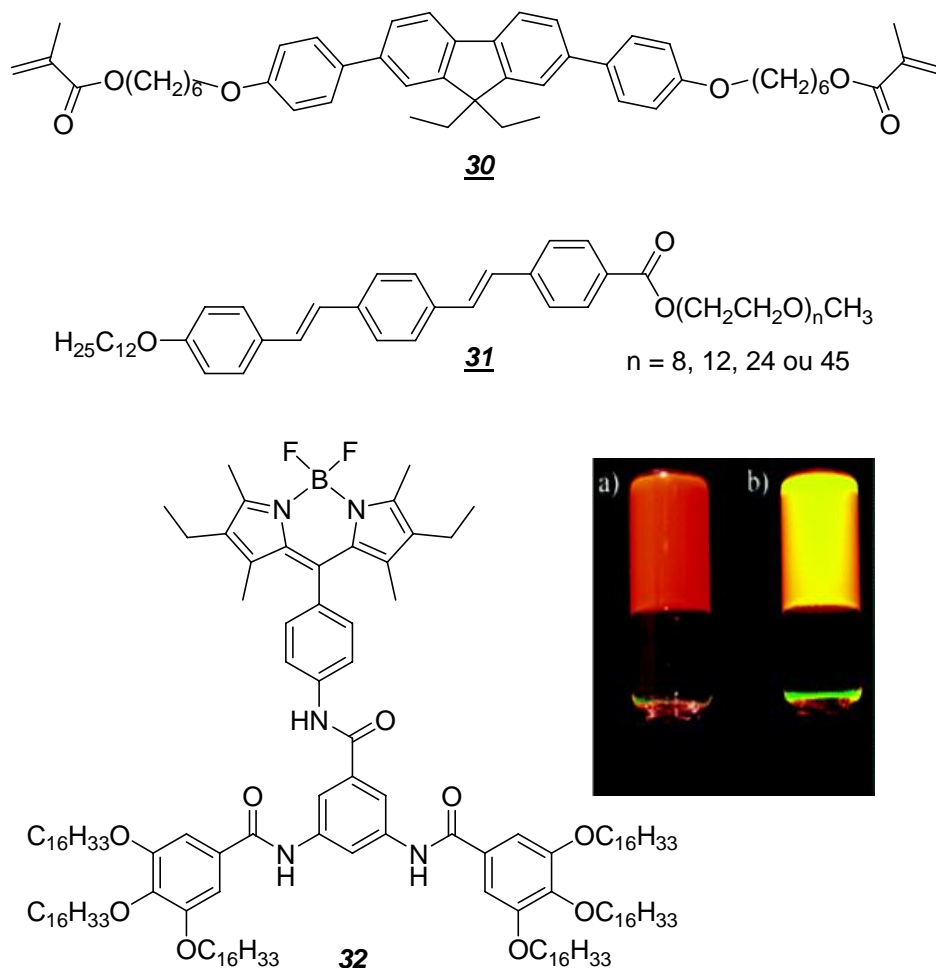
A molécula **29** é um exemplo de cristal líquido discótico luminescente que não possui um centro aromático condensado, mas sim fortemente conjugado exibindo uma forte transferência de carga, devido à presença de grupos fortemente doadores de elétrons (-OR) e aceptadores (-CN), com fluorescência verde ( $\Phi_F = 0,40$ ).<sup>54</sup>



**Figura 23.** Exemplos de cristais líquidos luminescentes.

Alguns outros exemplos de materiais líquido cristalinos funcionais luminescentes são mostrados na Figura 24. Compostos com cadeias terminais polymerizáveis são conhecidos como cristais líquidos reativos, e moléculas desse tipo contendo unidades de fluoreno tal como no composto **30**, são bastante comuns na literatura. Essa abordagem consiste em “congelar” a estrutura auto-organizada da fase líquido-cristalina através da foto-polimerização

do material quando na temperatura da mesofase, formando um filme insolúvel e livre de defeitos, que propícia para sua aplicação em OLEDs.<sup>55</sup>



**Figura 24.** Mais exemplos de cristais líquidos funcionais luminescentes: mesógeno reativo (**30**), molécula anfifílica formadora de gel (**31**) e gel molecular e cristal líquido discótico (**32**). Figura ao lado (a) gel formado pelo composto **32** em nonano e (b) fluorescência do mesmo gel sob irradiação de luz UV.<sup>58</sup>

Moléculas anfifílicas consistindo de oligo-fenilenovinilenos (estrutura **31**)<sup>56</sup>, assimétricas devido suas diferentes extremidades, com uma cadeia alifática hidrofóbica de um lado e um segmento hidrofílico de poli(etileno glicol) (PEG) de outro, são interessantes materiais funcionais luminescentes que formam estruturas auto-montadas lamelares termotrópicas e liotrópicas e possuem a propriedade de formar géis moleculares em ambos solventes (água ou orgânicos). A formação de géis moleculares compreende uma importante

funcionalização no campo dos dispositivos eletro-ópticos (displays de rápida resposta), uma vez que podem ser facilmente interconvertido entre as suas formas gel-solução.<sup>57</sup> O composto **32** é um exemplo de cristal líquido termotrópico exibindo fase colunar, formação de gel em nonano, e fluorescência amarela.<sup>58</sup>

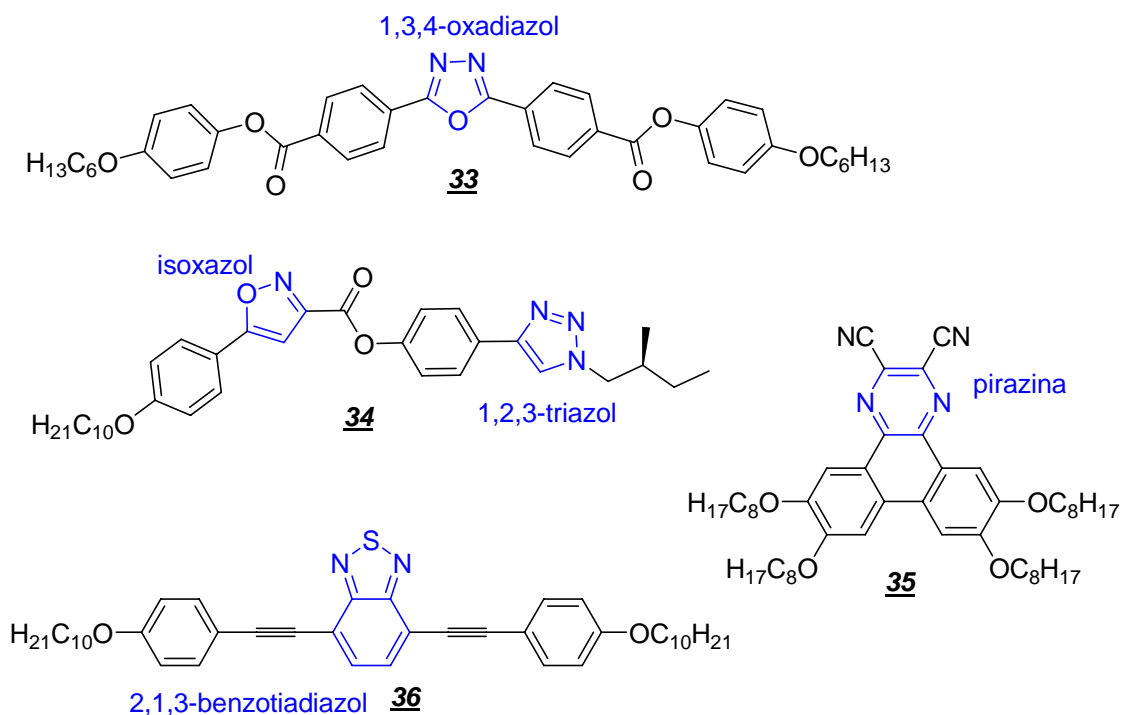
Como pode-se observar em algumas das estruturas já mostradas acima, a presença de anéis heterocíclicos é comum em cristal líquido e isso leva a uma mudança em suas propriedades. O controle nessas mudanças é peça-chave no desenvolvimento de novos materiais funcionais.

### ***2.3.2. Cristais líquidos contendo heterociclos***

Cristais líquidos contendo unidades de heterociclos são bastante interessantes em sistemas funcionais, onde a polaridade, geometria, luminescência e outras propriedades intrínsecas da molécula podem ser variadas pela introdução de heteroátomos<sup>59-61</sup>. A afinidade eletrônica de uma molécula, por exemplo, pode ser atingida pela incorporação de átomos de nitrogênio deficiente de elétrons na estrutura molecular.<sup>62</sup> Isto é possível pela síntese de cristais líquidos que incluam anéis hetero-aromáticos tais como 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-triazol, pirazina, benzotiadiazol, etc (Figura 25).

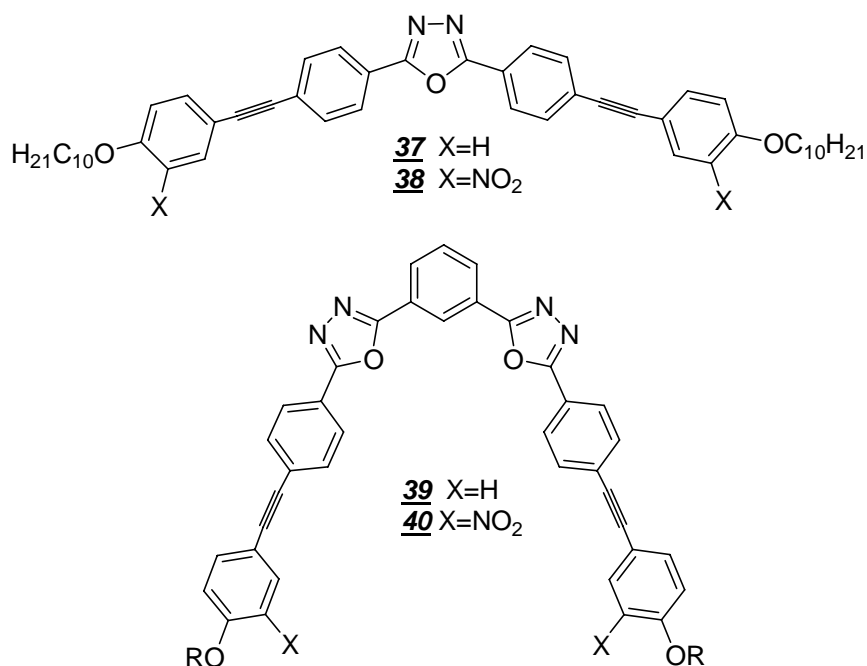
Anéis de cinco membros, tais como o do oxadiazol, são interessante pois podem conferir ao cristal líquido, além dos dipolos laterais dos átomos de nitrogênio e oxigênio, a curvatura do centro rígido em um cristal líquido, sendo empregado então na síntese de cristais líquidos curvados, tal como o composto **33** preparado por Samulski e colaboradores e que apresentou mesofase SmA e SmC polar<sup>63</sup>.





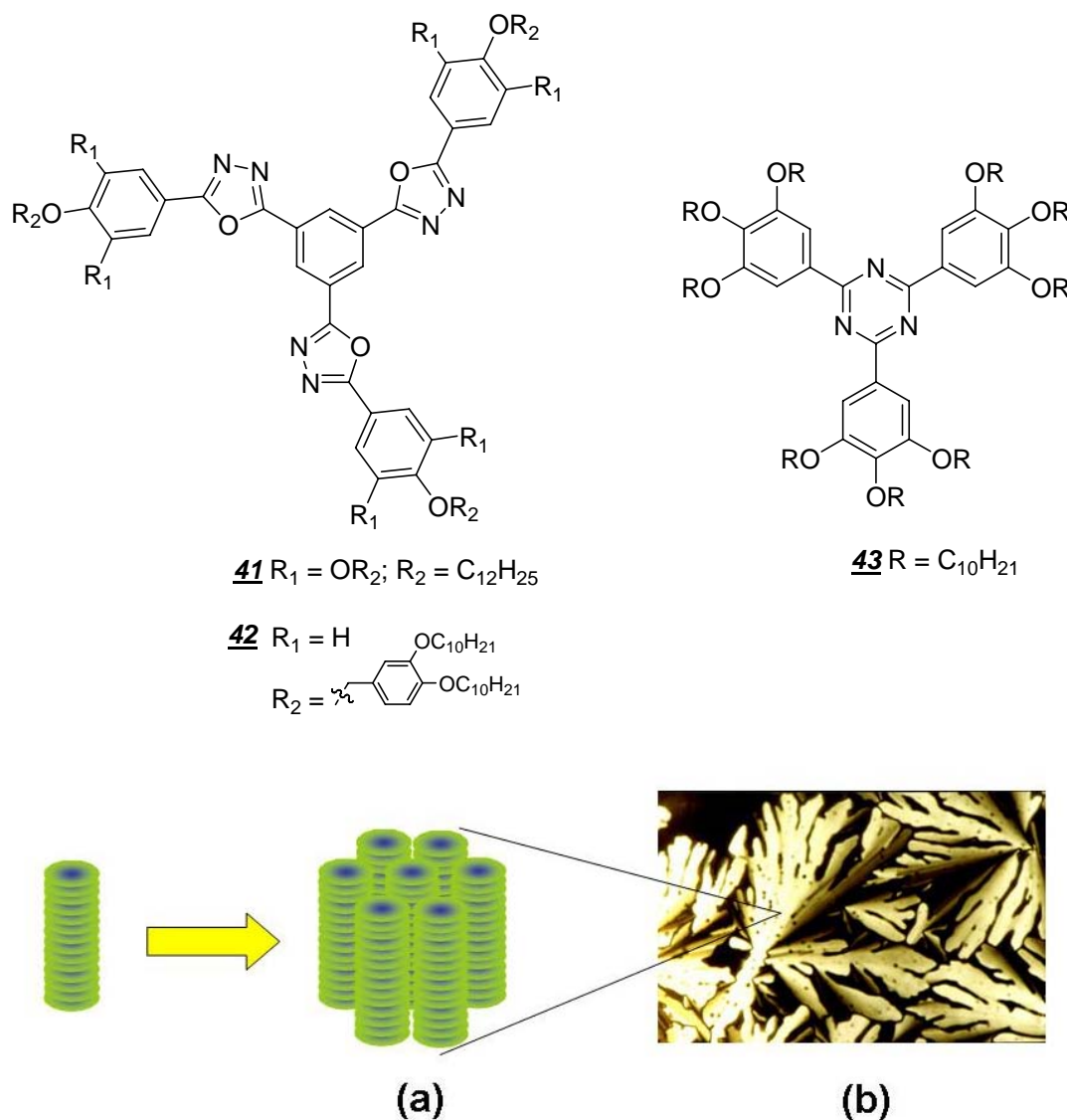
**Figura 25.** Exemplos de cristais líquidos contendo heterociclos: 1,3,4-oxadiazol (**33**)<sup>63</sup>, 1,2,3-triazol e isoxazol (**34**)<sup>64</sup>, pirazina (**35**)<sup>65</sup>, 2,1,3-benzotiadiazol (**36**)<sup>66</sup>.

Recentemente publicamos a síntese e caracterização de cristais líquidos curvados luminescentes derivados do 1,3,4-oxadiazol contendo tripla ligação ( $C\equiv C$ ) como grupo conector e grupo nitro como substituintes laterais, compostos **37** a **40** (Figura 26)<sup>67</sup>. Estes compostos curvados apresentaram mesofases esmélicas e nemática com texturas típicas de compostos calamíticos, não apresentando fases B, apesar de o anel oxadiazol possuir ângulo de curvatura suficiente para o empacotamento polar. Diminuição nas temperaturas de transição e/ou indução de novas fases esmélicas nos compostos simétricos foram observadas pela introdução dos grupos polares laterais nitro. Compostos **37** e **39** sem grupo lateral nitro apresentaram forte fluorescência azul ( $\lambda_{em.máx.} = 390$  a  $410$  nm) com bons rendimentos quânticos de fotoluminescência ( $\Phi_F = 71$ -84%). Contudo, a presença do grupo nitro levou a uma forte diminuição nas propriedades luminescentes atribuídas às transições  $n-\pi^*$  deste grupo, para os compostos **38** e **40**.



**Figura 26.** Cristais líquidos curvados luminescentes contendo 1,3,4-oxadiazol.

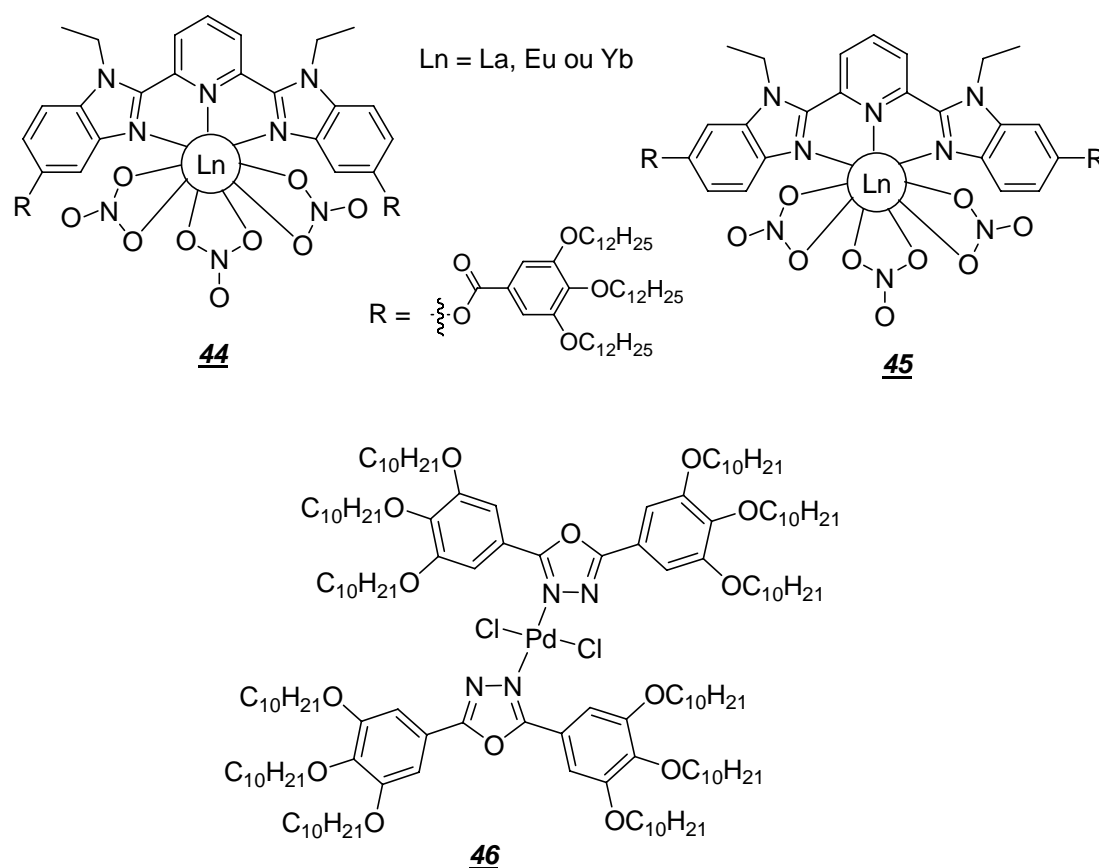
O forte dipolo lateral de anéis heterociclos leva à possibilidade de fases colunares hexagonais, quando usados no centro rígido de moléculas discóticas (exemplos: estruturas 17 e 18 na Figura 16, e mais 41-43 mostrados na Figura 27)<sup>68</sup>. Devido a uma ótima sobreposição dos orbitais dentro do empacotamento colunar, estes materiais comportam-se como nanofios, transportando elétrons na parte central hetero-aromática e rodeados por uma parte isolante (cadeias longas alifáticas). Compostos baseados em ftalocianinas com ou sem metal, azatrifenilenos e derivados de 1,3,5-triazina são uma importante classe de materiais discóticos foto-condutores.



**Figura 27.** Alguns cristais líquidos discóticos contendo heterociclos. (a) Representação ilustrativa da fase hexagonal colunar exibida por tais moléculas (parte azul hetero-aromática condutora e parte verde cadeias alifáticas isolantes) e (b) textura dendrítica da fase  $Col_H$  exibida pelo composto **42** a  $139,3^\circ\text{C}$ .

Outra vantagem na funcionalização do cristal líquido com a introdução de heterociclos é a possibilidade de complexação com metais, levando a metalomesógenos com diversificadas propriedades magnéticas e elétricas.<sup>69</sup> Unidades mesogênicas complexadas a lantanídeos, por exemplo, são bons fluoróforos e vem sendo estudados para possíveis aplicações em dispositivos eletro-ópticos. Alguns exemplos de cristais líquidos contendo heterociclos empregados na preparação de complexos metálicos líquido cristalinos são mostrados na Figura 28. Os complexos de íons de lantanídeos trivalentes **44** e **45** apresentam interessante

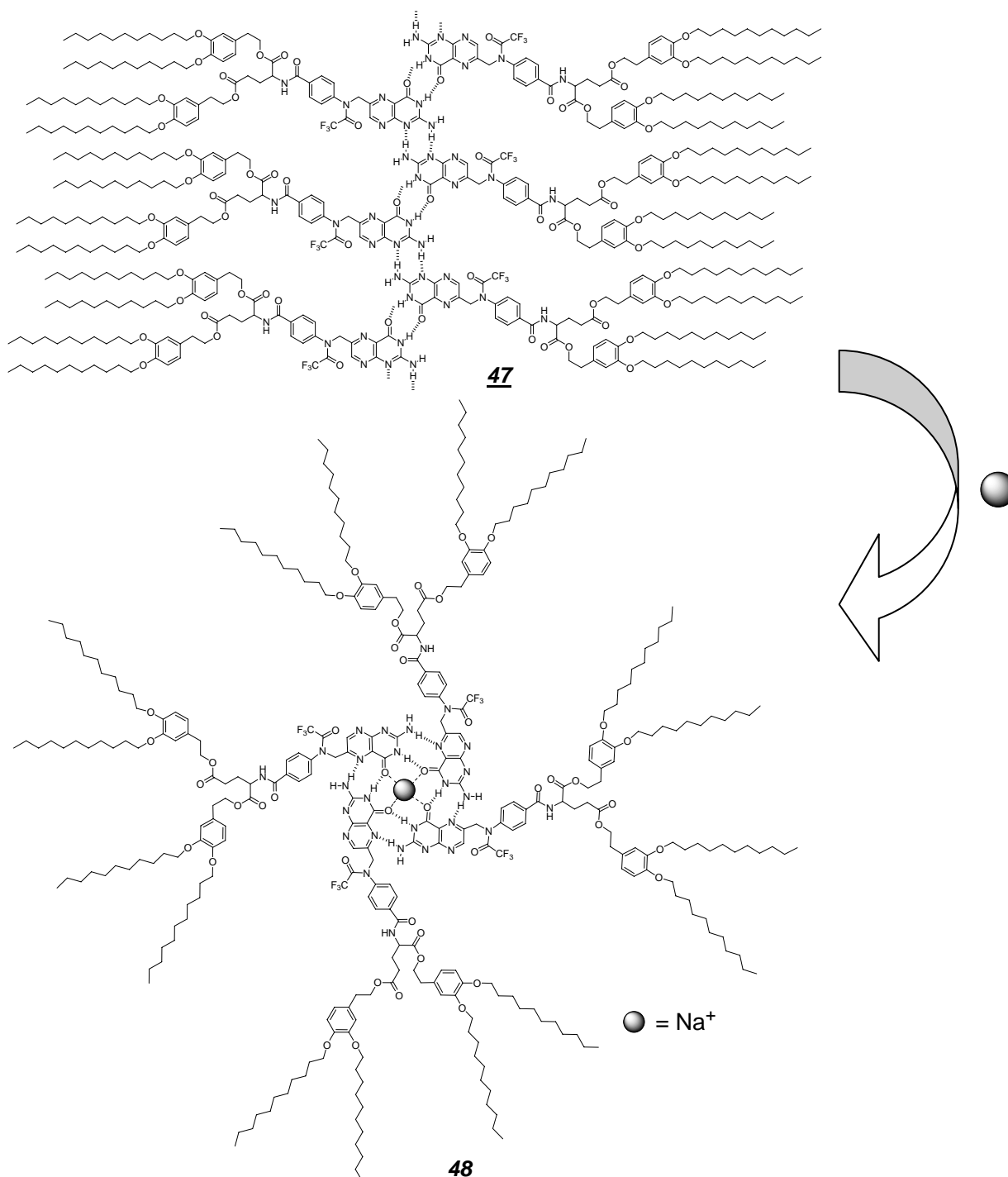
mesomorfismo lamelar, colunar ou fases cúbicas, quando as moléculas se auto-montam em pequenas esferas e cada esfera ocupa os vértices de um cubo, dependendo apenas da geometria específica e nuclearidades dos complexos.<sup>70</sup> Já o metalomesógeno **46** possui o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e uma larga faixa de fase retangular colunar Col<sub>r</sub> variando de 0 a 126 °C.<sup>71</sup>



**Figura 28.** Alguns metalomesógenos contendo heterociclos.

Além disso, cristais líquidos contendo heterociclos podem ser capazes de formar ligações de hidrogênio intermolecular formando estruturas supramoleculares que levam à uma extensa variedade de materiais moles funcionais auto-organizados.<sup>72</sup> A rápida mudança (*switch*) entre dois diferentes arranjos pode levar a um estado A (desligado) ou B (ligado), o que é fundamental para a fabricação de nano-dispositivos ou sensores. Como no caso representado por um cristal líquido derivado do ácido fólico com fase termotrópica SmA bem

estável através de ligações intermoleculares de hidrogênio (Estado A, Estrutura **47**, Figura 29). A simples adição de íon metálico, tal como um sal de sódio, leva imediatamente a uma fase hexagonal colunar Col<sub>H</sub> (Estado B, Estrutura **48**)<sup>17b</sup>.



**Figura 29.** Auto-montagem através de ligações de hidrogênio intermolecular exibidas por cristal líquido derivado do ácido fólico. Estrutura **47** gera fase SmA, com adição de íon metálico (Na<sup>+</sup>) as moléculas se reorganizam em uma estrutura discótica (**48**), exibindo fase Col<sub>H</sub>.

### 3. OBJETIVOS

A auto-organização bi- e tri-dimensional oferecida pelo meio líquido-cristalino é um veículo ideal para a exploração e o controle da matéria molecular numa escala de nanômetro a micrômetro, o que é chave para o crescente desenvolvimento da nanotecnologia. O planejamento e síntese de cristais líquidos funcionais, também chamados *materiais inteligentes*, são esperados ter um forte impacto no futuro desenvolvimento da Ciência de Materiais.

Neste contexto, a presente tese tem como objetivo geral o desenho, síntese e caracterização, bem como o estudo de propriedades térmicas e ópticas, de compostos moleculares funcionais líquido-cristalinos ou formadores de filmes finos, contendo *N*-heterociclos, com elevada conjugação  $\pi$  e possuindo uma arquitetura molecular não convencional. Com isso busca-se entender a relação entre estrutura molecular e suas propriedades mesomórficas (automontagem e auto-organização) e luminescentes para aplicações eletro-ópticas. Os objetivos específicos são:

- Síntese e caracterização de cristais líquidos derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol com uma forma molecular tipo bastão de hockey e extensão da porção aromática via espaçador tripla ligação, buscando-se curvatura produzida pelo anel e luminescência.
- Síntese e caracterização de cristais líquidos curvados derivados do heterociclo 1,2,3-triazol. Busca-se empacotamento polar e luminescência.
- Síntese e caracterização de moléculas luminescentes e formadoras de filmes em forma de V contendo a unidade 2,3-dicianopirazina.
- Síntese e caracterização de moléculas discóticas luminescentes derivadas da 1,3,5-triazina, buscando-se fase hexagonal colunar e transporte de cargas.

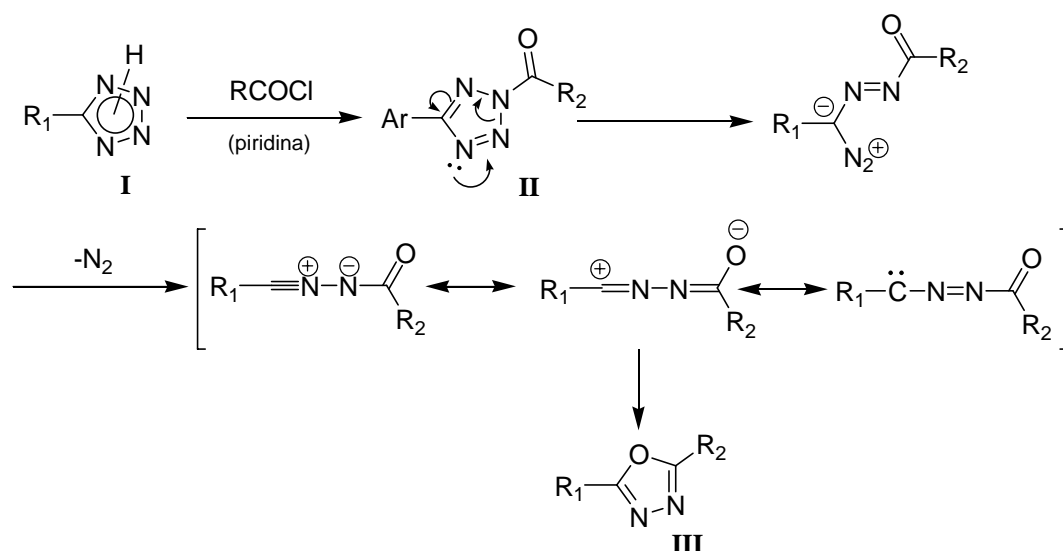
# ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

#### 4. CLs tipo bastão de hockey derivados do heterociclo 1,3,4-oxadiazol

##### 4.1. Síntese e caracterização

Compostos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol têm sido empregados em dispositivos eletrônicos avançados, tais como OLEDs, uma vez que o anel confere ao material estabilidade química e térmica, forte luminescência, capacidade de fotocondução e transporte de elétrons e um elevado momento de dipolo aliado à curvatura para possíveis empacotamentos polares. O anel de 5 membros do 1,3,4-oxadiazol pode ser obtido através da reação de Huisgen<sup>73</sup> entre tetrazol (**I**) e um ácido carboxílico ativado, normalmente cloreto de ácido, em piridina. O processo envolve duas etapas: na primeira ocorre a acilação do anel tetrazólico gerando o intermediário **II**, a seguir, há um rearranjo com eliminação de nitrogênio e formação do anel 1,3,4-oxadiazol (**III**) (Esquema 1).

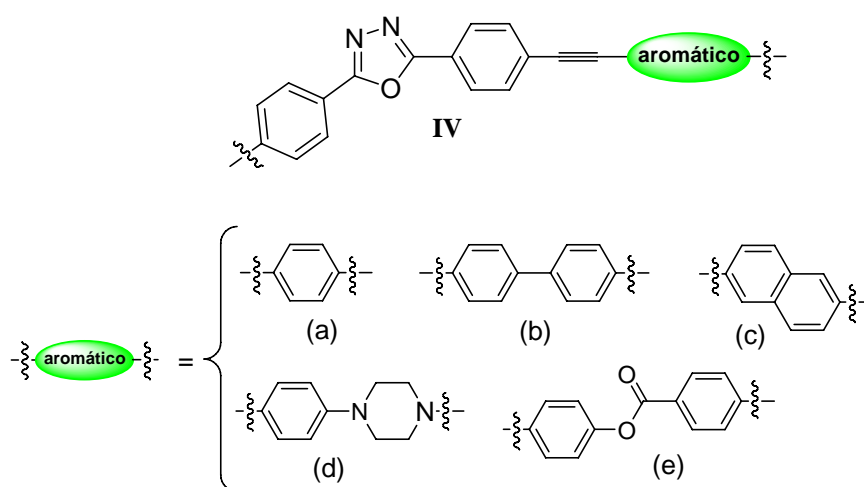
Esquema 1



O desenho dos compostos-alvos é baseado na estrutura rígida curvada não simétrica do 2-(4-deciloifenil)-5-(4-feniletinilaril)-1,3,4-oxadiazol (**IV**) possuindo uma estrutura similar a do tipo bastão de hockey (do inglês, *hockey stick*)<sup>74</sup> (Figura 30). De maneira a contribuir para o entendimento das relações estrutura-propriedade destas moléculas, diferentes unidades



aromáticas foram usadas para alongar o “bastão”, tais como: fenil (**a**), bifenil (**b**), naftil (**c**), fenilpiperazina (**d**) e benzoato de fenila (**e**). Estas unidades aromáticas são ligadas ao centro mesogênico curvado através de ligação tripla ( $C\equiv C$ ) a fim de produzir um sistema diarilacetileno altamente  $\pi$ -polarizável e conjugado para a fotoluminescência e estabilidade da mesofase. CLs contendo tripla ligação são bastante interessantes pois exibem normalmente mesofases com elevada birrefringência.<sup>75</sup>

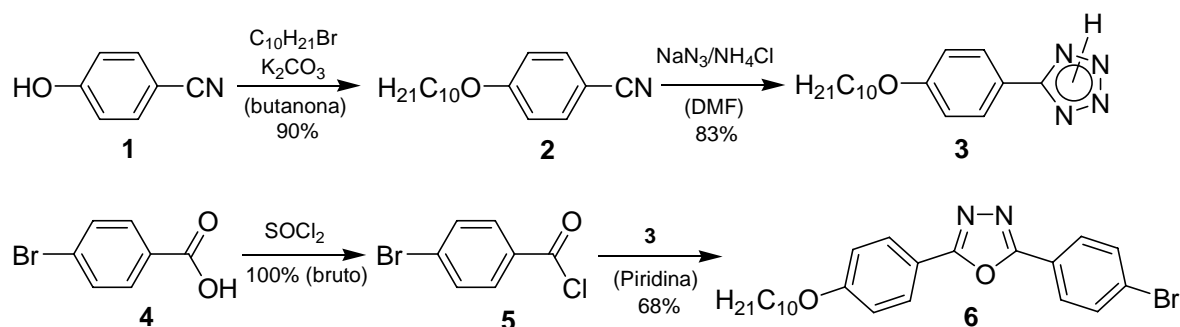


**Figura 30.** Estrutura básica das moléculas-alvo tipo bastão de hockey (**IV**).

A última etapa de síntese das moléculas-alvo deverá envolver a formação de ligação C-C entre o brometo de arila contendo heterociclo e correspondentes arilacetilenos terminais, ambos contendo cadeias alifáticas em suas extremidades para gerar o mesomorfismo. A síntese do intermediário brometo de arila **6** foi realizada conforme mostrado no Esquema 2. O 5-(4-deciloifenil)tetrazol (**3**) foi preparado em duas etapas partindo-se do 4-cianofenol (**1**) através de *O*-alquilação via reação de eterificação de Williamson, seguida por tratamento do produto alquilado (**2**) com  $\text{NaN}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  em DMF, que forneceu o tetrazol em 74% de rendimento nas duas etapas. O ácido carboxílico (**4**) foi então tratado com  $\text{SOCl}_2$  sob refluxo para fornecer o cloreto do ácido 4-bromobenzóico (**5**) quantitativamente. A posterior reação

desse com o tetrazol **3** sob condições de reação de Huisgen (refluxo em piridina) resultou na obtenção do derivado 1,3,4-oxadiazol (**6**) em 68% de rendimento.

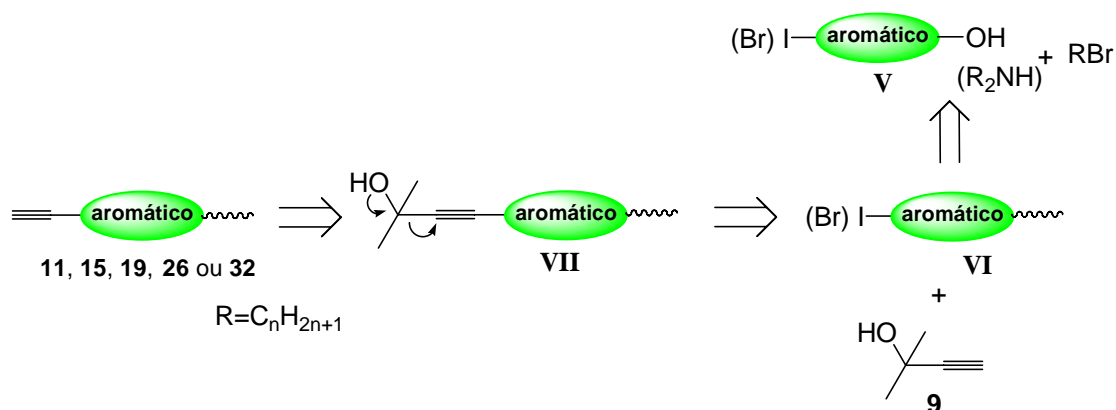
Esquema 2



A estrutura do composto **6** foi facilmente caracterizada por espectrometria de IV e RMN de  $^1\text{H}$ . No IV, o desaparecimento das bandas alargadas características do anel tetrazólico na região de 2400 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  é forte indício da formação do anel 1,3,4-oxadiazol. Um outro indício para caracterização da formação de compostos contendo este heterociclo é sua forte fluorescência azul exibida sob luz UV, diferentemente dos reagentes de partida que não emitem.

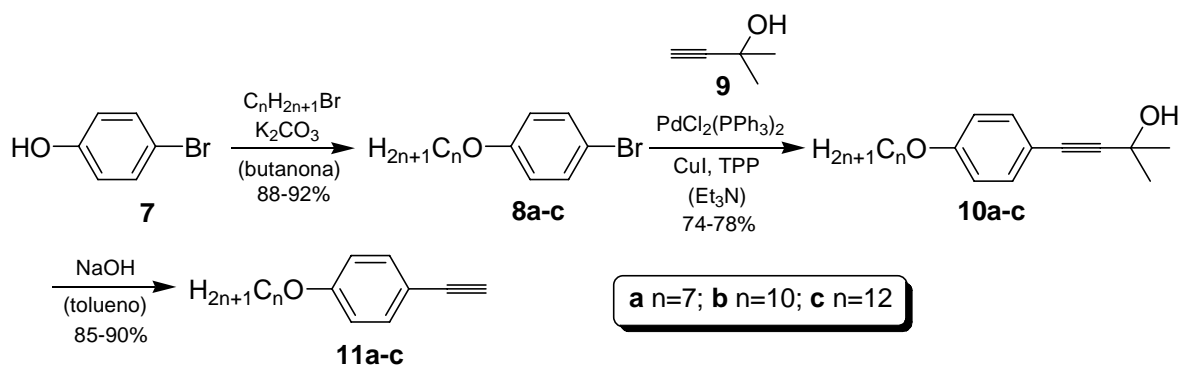
Para a etapa seguinte foram preparados os arilacetilenos terminais (compostos **11**, **15**, **19**, **26** e **32**). O núcleo básico aromático di-substituído nas posições co-lineares (ex. 1,4-fenil, 2,6-naftil) para a síntese desses intermediários chave pode ser obtido de fontes comerciais tais como 4-bromo ou iodo fenol (Esquema 3). A última etapa deve envolver a formação da ligação tripla (estrutura **VII**) com a subsequente eliminação do grupo protetor na forma de acetona, e, a etapa inicial, uma reação de alquilação para gerar a estrutura **VI**. Entretanto, em alguns casos específicos, houve algumas modificações nesse planejamento inicial de síntese.

Esquema 3



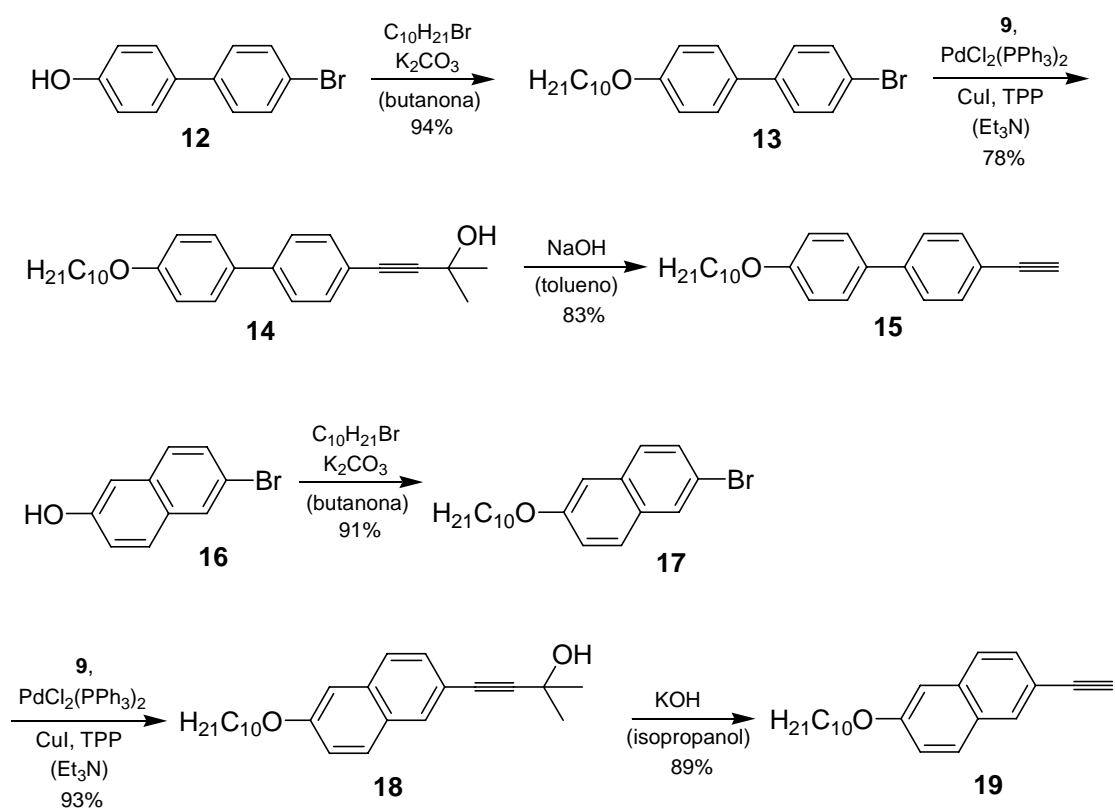
Partindo-se do 4-bromofenol (**7**), foram preparados os 4-alcoxibromobenzenos (**8a-c**) via reação de alquilação com os respectivos brometo de alquila com 7, 10 e 12 átomos de carbono na cadeia. A etapa seguinte consistiu na construção da tripla ligação  $C \equiv C$  via acoplamento catalisado por Pd-Cu (acoplamento de *Sonogashira*).<sup>76</sup> Para isso foi seguido o procedimento similar da literatura,<sup>77</sup> na reação de acoplamento catalisado por Pd-Cu entre o comercialmente disponível 2-metil-3-buten-2-ol (**9**) e os correspondentes 4-alcoxibromobenzenos (**8a-c**) fornecendo os produtos (**10a-c**) com rendimentos entre 74 e 78%. Em seguida foi usado protocolo de Trofimov e colaboradores<sup>78</sup> na reação de eliminação de acetona, catalisada por base (reação de *retro-Favorsky*) usando pastilhas de NaOH catalítico disperso em tolueno, com sistema de destilação para recolhimento da acetona formada, o que forneceu os respectivos arilacetilenos **11a-c** com rendimentos variando de 85 a 90% (Esquema 4).

Esquema 4



Para a síntese dos arilacetilenos terminais com unidade bifenila (**15**) e naftila (**19**) foi usado procedimento similar ao apresentado acima, partindo do 4-bromobifenol (**12**) e 6-bromo-2-naftol (**16**) respectivamente (Esquema 5). Uma modificação na síntese apenas teve que ser realizada na etapa de desproteção do alquino **18**, isso porque o alquino terminal **19** formado mostrou-se bastante instável. Assim, foi encontrado que a reação se processou melhor usando KOH como base e isopropanol como solvente.

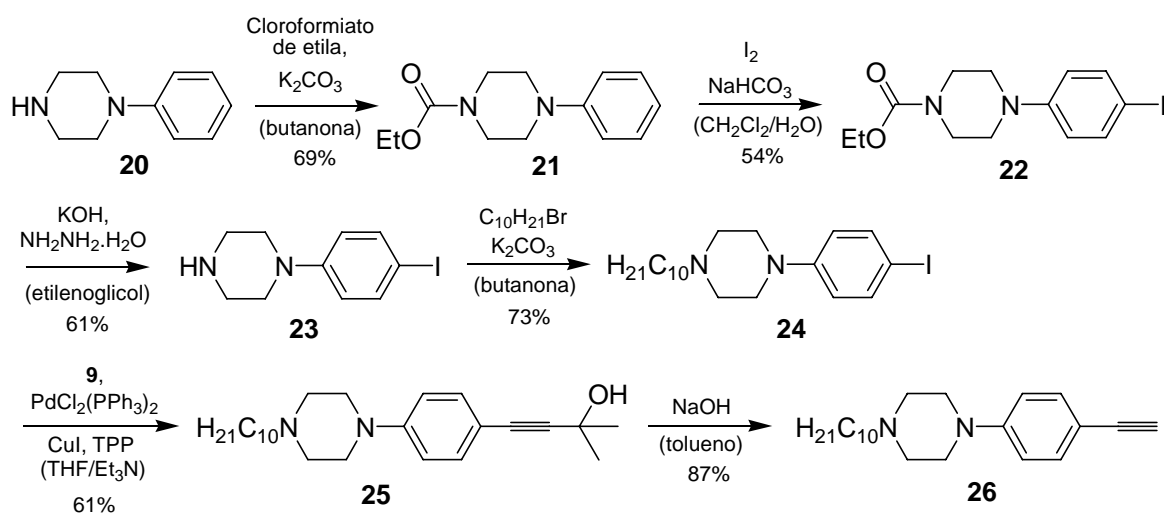
Esquema 5



O arilacetileno terminal derivado do anel piperazínico (composto **26**) foi sintetizado a partir da fenilpiperazina (**20**) em seis etapas (Esquema 6). Primeiramente fez-se a proteção do grupo amino via reação com cloroformiato de etila fornecendo o composto **21** em 69% de rendimento. A iodinação preferencial na posição *para* no anel benzênico ao substituinte piperazina foi efetuada usando iodo e  $\text{NaHCO}_3$  em uma mistura heterogênea de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$

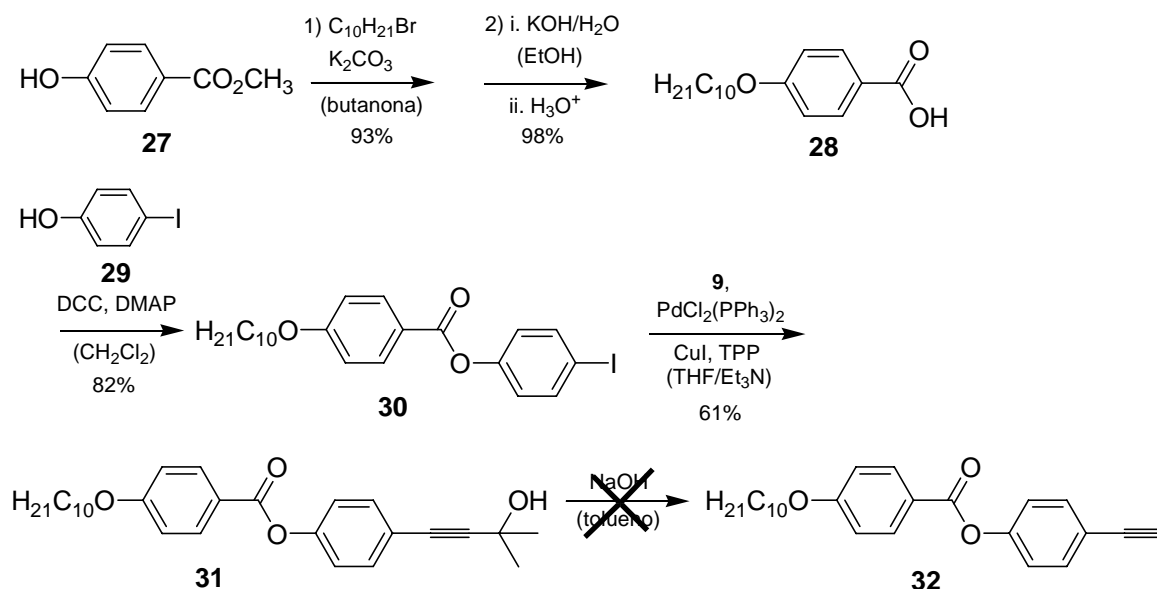
mantendo-se durante todo o período de adição a temperatura abaixo de 5 °C. O isômero *orto* (produto minoritário) foi facilmente separado por recristalização, devido sua maior solubilidade em heptano, sendo assim obtido o composto **22** em 54% de rendimento. O grupo formiato de etila foi eliminado via reação com hidrazina e KOH em etilenoglicol fornecendo o composto **23** que foi alquilado rendendo 73% do derivado iodofenilpiperazina alquilada (**24**). A introdução da tripla na síntese do alquino **25** foi realizada de maneira diferente à realizada para os anteriores alquinoís. Foi observada a necessidade de borbular Ar no solvente da reação antes de transferir os reagentes, e também a reação se processou melhor em uma mistura 8:2 de THF e Et<sub>3</sub>N. Além disso, o período para a reação de acoplamento foi o maior entre todos os outros arilacetilenos, 24 h sendo necessária uma adicional carga de catalisadores durante esse período. Isso pode ser explicado pela fácil contaminação dos catalisadores provocados pelos nitrogênios do anel piperazínico. A última etapa consistiu na eliminação de acetona usando NaOH e tolueno para gerar o arilacetileno terminal **26** em 87% de rendimento.

### Esquema 6



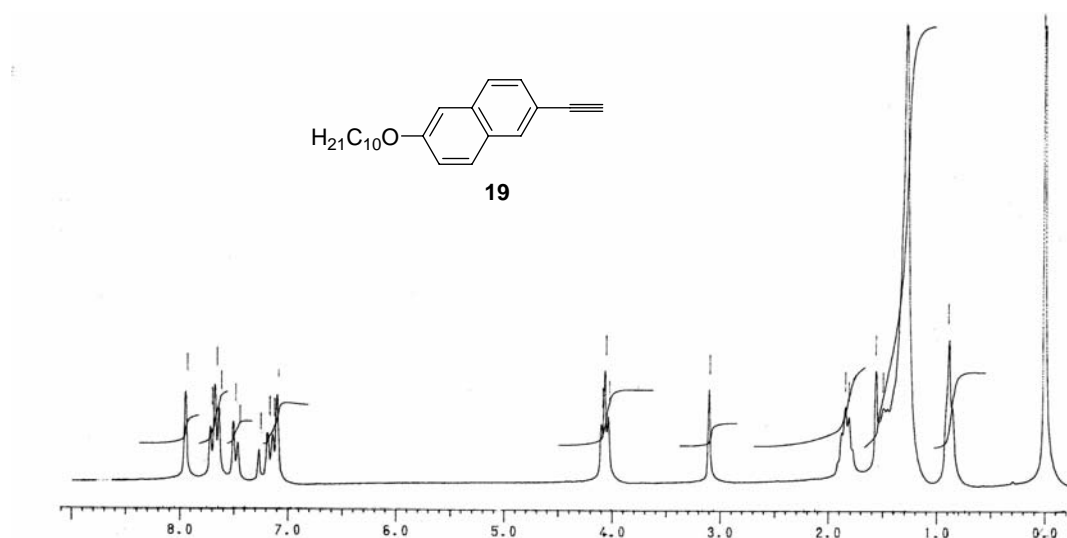
O Esquema 7 apresenta a tentativa frustrada de síntese do arilacetileno terminal **32** contendo a unidade benzoato de fenila. A partir do p-hidroxibenzoato de etila (**27**) foi realizada na seqüência alquilação e hidrólise básica fornecendo o ácido p-decilóibenzóico (**28**) em 91% de rendimento nas duas etapas. O iodeto de arila **30** foi então obtido em 82% de rendimento pela esterificação entre 4-iodofenol (**29**) e o ácido **28** usando DCC e DMAP catalítico em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . O acoplamento catalisado por Pd-Cu se processou bem sendo obtido o alquino **31**, contudo, tentativas de reação de *retro-Favorsky* na eliminação de acetona para gerar o alquino **32**, falharam resultando basicamente na clivagem da ligação éster. Resultado semelhante foi obtido anteriormente em nosso laboratório, sendo contornado o problema por modificação na abordagem sintética, esterificando o ácido **28** com 4-etinilfenol.<sup>79</sup> Dessa forma o composto **32** pôde ser obtido.

Esquema 7



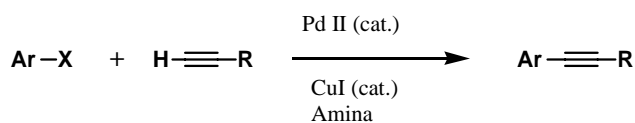
A caracterização da estrutura de todos arilacetilenos terminais foi realizada por análise dos espectros de IV e RMN de  $^1\text{H}$ . No espectro de IV é facilmente observado uma banda fina na região de  $3280\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento da ligação C-H da tripla terminal

( $\nu_{C\equiv C-H}$ ). No RMN de  $^1H$ , o sinal do hidrogênio da tripla terminal aparece como um singlete, com área de integração referente a 1 H, na região de 3,1 ppm (Ex.: Figura 31).



**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^1H$  do alquino **19** em  $CDCl_3$  (200 MHz), representativo para os arilacetilenos terminais sintetizados.

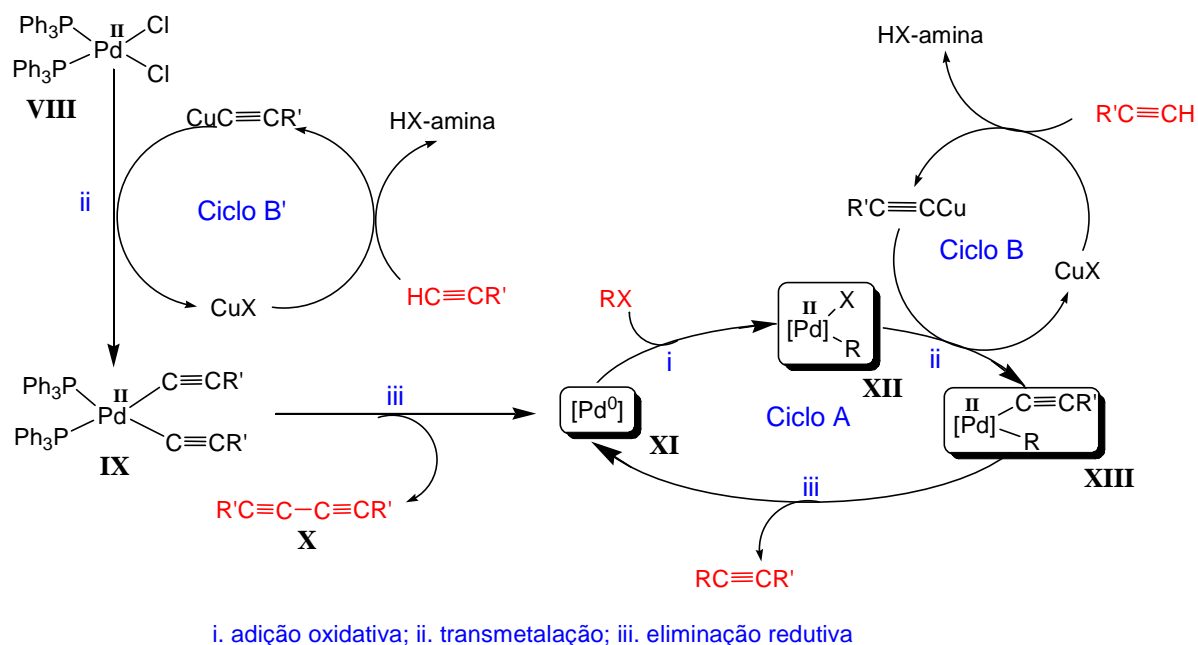
Como já visto, a última etapa para a síntese das moléculas-alvo (**33-39**) consiste na formação da ligação C-C entre o brometo de arila **6** e os diferentes arilacetilenos terminais preparados. A reação mais largamente usada na literatura para esse tipo de formação de ligação é o acoplamento cruzado catalisado por Pd-Cu ou simplesmente acoplamento de *Sonogashira*,<sup>76</sup> a qual foi utilizada para a síntese dos arilacetilenos terminais. Essa reação tem sido amplamente explorada desde síntese de produtos naturais à materiais avançados,<sup>80</sup> tais como dendrímeros,<sup>81</sup> cristais líquidos luminescentes,<sup>51,66-67</sup> nano-máquinas,<sup>82</sup> compostos emissores para OLEDs<sup>83</sup> etc. O acoplamento consiste na reação entre um alquino terminal e um brometo ou iodeto de arila na presença de Pd e iodeto de cobre(I) e uma amina como solvente:



Embora seja esta reação largamente utilizada num vasto campo da química orgânica sintética, seus detalhes mecanísticos tais como espécies cataliticamente ativas e mesmo o

papel do CuI permanecem obscuros. Existe na literatura um ciclo catalítico para tentar explicar essas reações (Esquema 8).<sup>84</sup>

Esquema 8



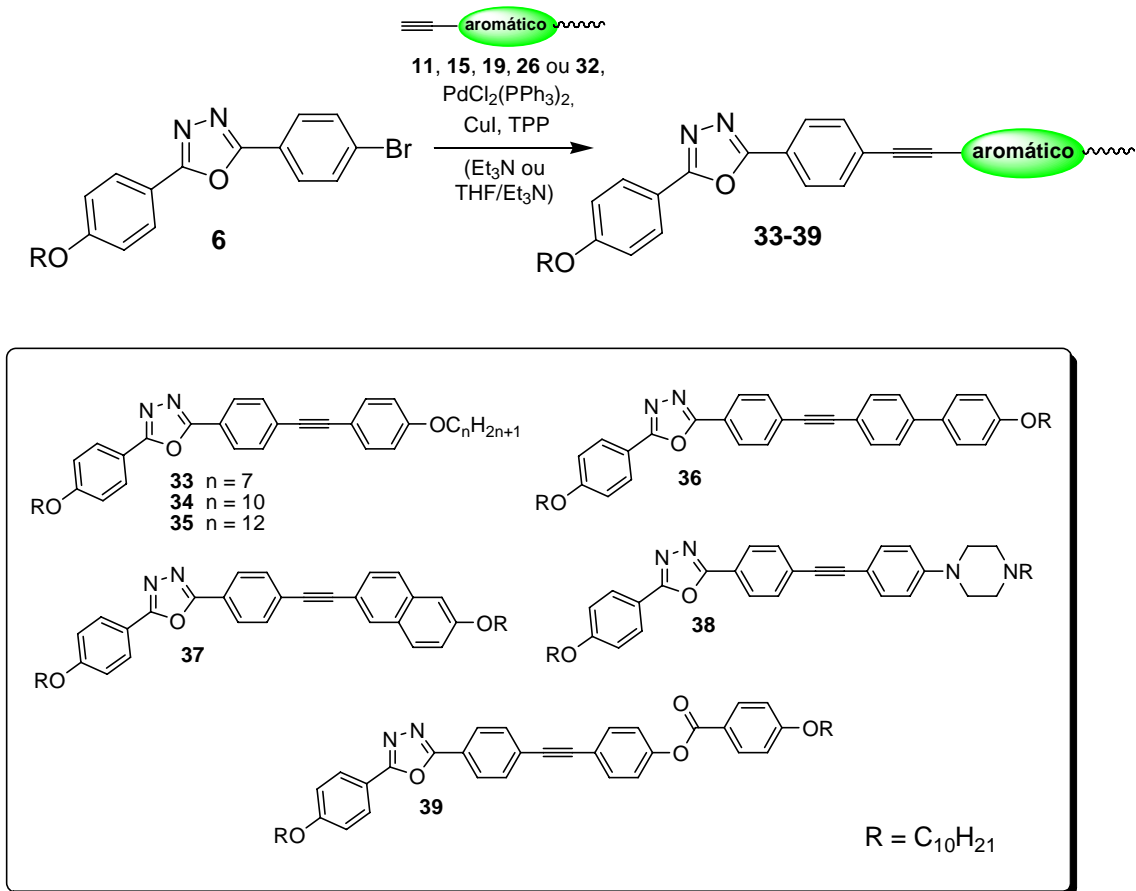
Esse processo é baseado na transmetalização catalisada por Cu(I) em amina, e foi montado pela combinação de 3 ciclos catalíticos A, B e B'. A espécie de paládio catalítica é suposto ser  $\text{Pd}^0$ , sendo  $[\text{Pd}^0]$ , complexo neutro  $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$  ou mesmo aniônico  $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2\text{X}]^-$ , geradas a partir do  $\text{Pd}^{\text{II}}$  presente no catalisador mais comumente usado  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ . Etapa importante no ciclo catalítico é a adição oxidativa do haleto de arila (RX) à espécie de  $\text{Pd}^0$  para produzir o complexo  $\text{RPd}^{\text{II}}\text{X}$  (XII). Então, ocorre o ataque nucleofílico do acetileno sobre este complexo, num processo de transmetalização, no qual há transferência do nucleófilo ligado ao cobre, em troca do haleto, formando o complexo dialquilpaládio (XIII) e o haleto de cobre. A etapa seguinte envolve uma eliminação redutiva, regenerando o catalizador  $[\text{Pd}^0]$  e produzindo o acetileno desejado. O ciclo B' mostra a formação do derivado butadiino (X), produto de homoacoplamento a partir de uma eliminação redutiva do complexo (IX). Esse é o principal produto lateral da reação de Sonogashira. Métodos envolvendo inversão nas



funcionalidades ajustando demanda eletrônica no haleto e no alquino,<sup>85</sup> exclusão de oxigênio por borbulhamento de  $H_2/N_2$ <sup>86</sup> e até a síntese *one-pot* sem isolamento do alquino terminal<sup>87</sup> foram desenvolvidos e empregados para minimizar esse inconveniente. Recentemente vários avanços ocorreram nos métodos sintéticos envolvendo acoplamento de Sonogashira.<sup>88</sup> Alguns recentes exemplos são reação sem o uso de Cu(I),<sup>89</sup> sem Pd,<sup>90</sup> reação com substratos arilclorados,<sup>91</sup> reação usando água como solvente sem atmosfera inerte,<sup>92</sup> usando líquido iônico para reciclagem dos catalisadores<sup>93</sup> etc.

Os acoplamentos de Sonogashira entre o brometo de arila **6** e os arilacetilenos terminais (**11**, **15**, **19**, **26** e **32**) foram realizados de acordo com o Esquema 9, para a síntese dos compostos-alvo **33-39**. Utilizando um protocolo recentemente desenvolvido em nosso laboratório,<sup>67</sup> aquecendo-se o brometo de arila (**6**) junto com os catalisadores  $PdCl_2(PPh_3)_2$ , CuI e TPP em trietilamina ( $Et_3N$ ) por um período de 45 min., seguida da adição do correspondente arilacetileno terminal, dissolvido em  $Et_3N$  ou em THF, dependendo da solubilidade, ou mesmo sendo adicionado sólido, o que funcionou bem na síntese dos compostos **37** e **38**. Essa mistura reacional foi mantida sob aquecimento e agitação e, andamento da reação foi acompanhado por TLC. A tabela 2 mostra os resultados obtidos para cada reação de acoplamento. Os rendimentos obtidos para as reações de acoplamento de Sonogashira foram entre 49 e 65%. Contudo, na síntese dos compostos **36** e **39** foram obtidos essencialmente os compostos **40** e **41**, derivados do homoacoplamento dos arilacetilenos terminais **15** e **32** respectivamente. As estruturas dos butadiinos **40** e **41** isolados são apresentadas na Figura 32. A análise de RMN de  $^1H$  para esses dois casos facilmente caracterizou o produto de homoacoplamento como majoritário, com a falta dos sinais relativos à porção aromática proveniente do brometo de arila contendo o 1,3,4-oxadiazol (**6**) e a presença de único triplete em 4,00 ppm relativo a metilena de cadeia alifática ( $-CH_2O-Ar$ ) indicando assim simetria na molécula (Figura 33).

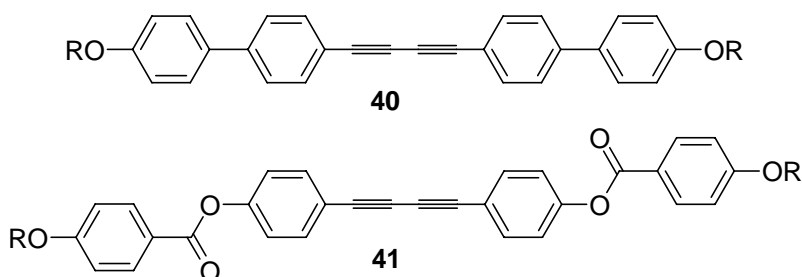
## Esquema 9



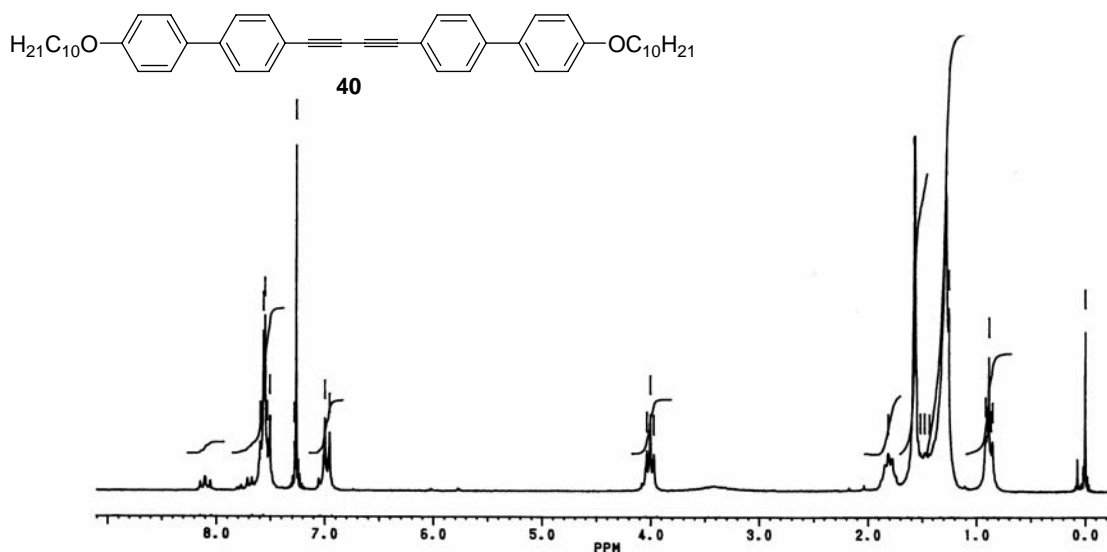
**Tabela 2.** Resultados obtidos nas reações de acoplamento de Sonogashira usando rota do Esquema 11 para síntese dos compostos-alvo **33-39**.

Composto	Tempo de reação (h) <sup>a</sup>	Rendimento (%)
<b>33</b>	2,5	54
<b>34</b>	2,5	49
<b>35</b>	2,5	56
<b>36</b>	4,0	não formou <sup>b</sup>
<b>37</b>	2,0	65
<b>38</b>	4,0	55
<b>39</b>	2,0	não formou <sup>b</sup>

<sup>a</sup> após adicionado o alquino; <sup>b</sup> apenas obtido produto de homocoplamento (**40-41**).



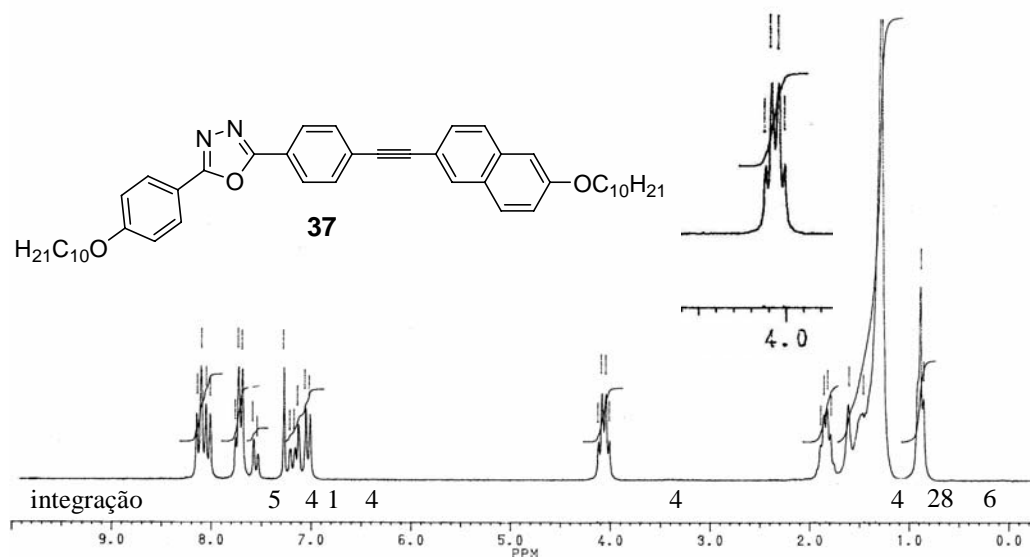
**Figura 32.** Estruturas dos produtos de homoacoplamento obtidos.



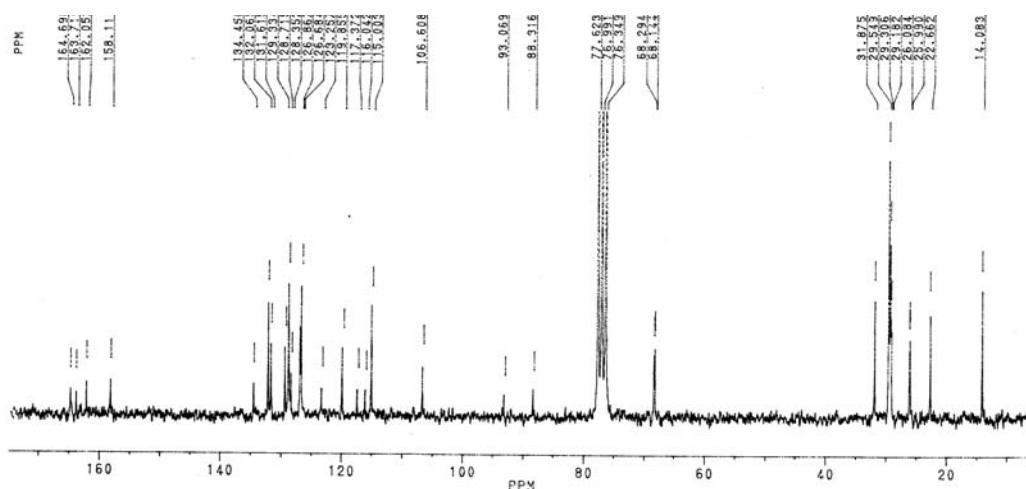
**Figura 33.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 1,4-(4-deciloxybifenil)-1,3-butadiino **40**, produto de homoacoplamento, em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz).

Embora para a síntese das moléculas-alvo **36** e **39** a rota inicial escolhida tenha sido ineficaz, os demais compostos finais **33-35**, **37** e **38** foram obtidos com sucesso em bom grau de pureza após coluna cromatográfica em sílica-gel e/ou recristalização. A caracterização completa das estruturas foi realizada por análises de espectrometria de IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e análise elementar. No que tange às análises dos espectros de IV das moléculas-alvo, a banda característica de estiramento de tripla ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ) na região de  $2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  apresentou-se com muito baixa intensidade, sendo até omitida em alguns casos. Os carbonos relativos à tripla ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$  foram observados por volta de 87,0 e 93,0 ppm nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ . A presença de duas cadeias alifáticas diferentes nas extremidades, confirmando o sistema bastão de hockey assimétrico, ficou evidenciada pelos sinais de dois tripletos

sobrepostos na região de 4,05 ppm nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos finais, referentes aos hidrogênios da primeira metilena da cadeia alquílica ( $-\text{CH}_2\text{O}-\text{Ar}$ ). Isso também foi confirmado nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  com a presença de dois sinais quase sobrepostos em torno de 68,0 ppm referentes aos carbonos dessas metilenas. Os sinais RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  das diferentes porções aromáticas nas moléculas-alvo estão em concordância com suas estruturas propostas (Ex. Figuras 34 e 35). As integrações dos sinais dos RMN de  $^1\text{H}$  das moléculas-alvo também condizem com as estruturas propostas. Dados de RMN dos demais compostos finais são apresentados na Seção experimental.

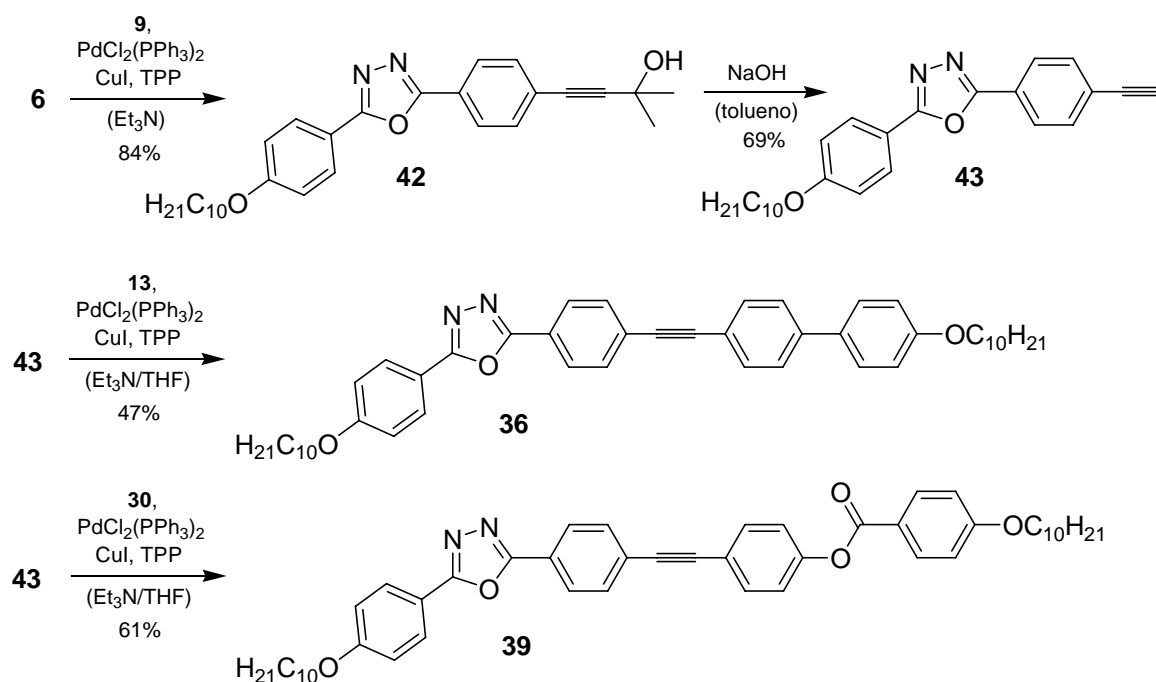


**Figura 34.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto final **37** em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz).

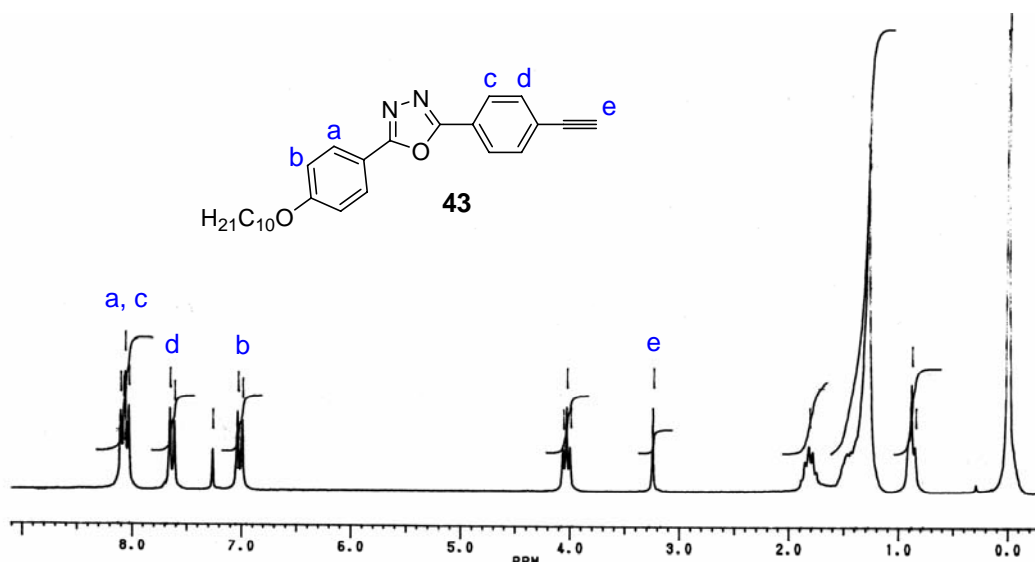


Uma rota alternativa foi empregada para a síntese das moléculas-alvo restantes **36** e **39**, na tentativa de evitar produto de homo-acoplamento. Abordagem usada consistiu na inversão dos grupos funcionais nas moléculas intermediárias, introduzindo a tripla ligação C≡C terminal na parte central contendo o heterociclo (Esquema 10). A partir do composto **6** foi realizada a reação de acoplamento de Sonogashira com MEBINOL (**9**) obtendo-se o alquino **42** em 84% de rendimento. A etapa de eliminação do grupo protetor como acetona foi então efetuada, o que forneceu o alquino terminal **43** em 69% de rendimento.

Esquema 10

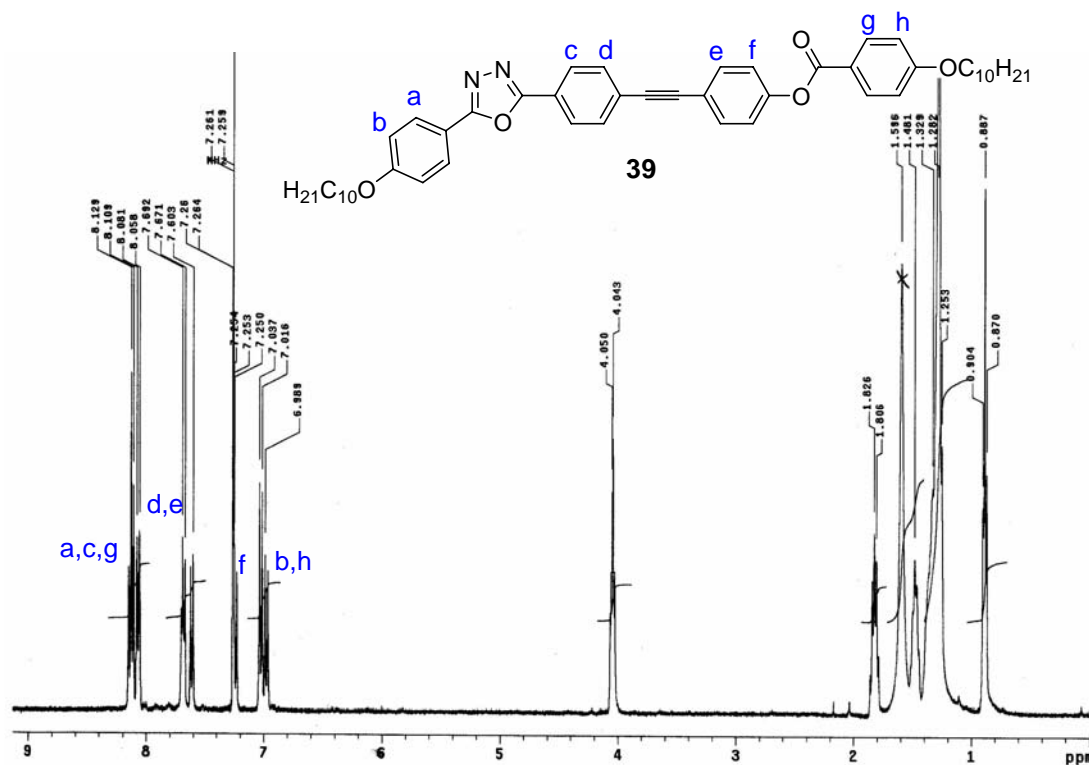


O espectro de IV desse composto mostrou a eliminação da banda em  $3369\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) que era presente no espectro do alquino de partida, e a presença da banda fina em  $3273\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C-H}}$ ) caracterizando o produto. Em adição, espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  revelou o sinal em 3,24 ppm referente ao hidrogênio ligado ao carbono da tripla, além de confirmar o restante dos hidrogênios do sistema aromático contendo o heterociclo (Figura 36).



**Figura 36.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do alquino **43** em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz).

Os compostos finais **36** e **39** foram sintetizados através do acoplamento de Sonogashira entre o arilacetileno terminal **43** e os haletos de arila anteriormente preparados **13** e **30**, respectivamente. Enfim os produtos foram obtidos em rendimentos de 47 e 61%, não sendo constatado a formação de produto de homoacoplamento do alquino **43**. O composto **36**, contendo unidade bifenila, mostrou-se bastante insolúvel em uma vasta gama de solventes orgânicos, sendo inclusive dificultada sua análise por RMN. Apenas RMN de  $^1\text{H}$  foi realizada para esse composto. O espectro de IV do composto **39** destacou a presença da banda em  $1725\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da carbonila do éster ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Representativamente, espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **39** é mostrado na Figura 37. Embora um dos dubletos do sistema aromático correspondendo a dois hidrogênios tenha saído sobreposto ao sinal do  $\text{CHCl}_3$  (solvente da análise), a estrutura pode ser caracterizada pela presença dos sinais limpos da tripla ligação no RMN de  $^{13}\text{C}$  e pela acurácia dos dados obtidos de C,H,N na análise elementar.



**Figura 37.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto final **39** em  $\text{CDCl}_3$  e atribuição da porção aromática (200 MHz).

#### 4.2. Perfil líquido-cristalino e propriedades térmicas

Os dados obtidos para as propriedades térmicas, tais como temperaturas de transição, tipo de mesomorfismo e estabilidade térmica são mostrados na Tabela 3. Todos os compostos finais sintetizados apresentaram fases líquido-cristalinas caracterizadas por MOLP e DSC e boa estabilidade térmica, avaliada por análises termogravimétricas (TGA), com temperatura de decomposição entre 390 e 470 °C.

Embora a forma molecular tipo bastão de hockey possua curvatura podendo gerar empacotamentos polares e conseqüentemente fases banana, as texturas observadas por MOLP e análises de DSC só indicaram a presença de fases nemática e esmécticas, as quais são típicas de sistemas calamíticos (forma bastão).

Em uma tentativa de se estudar os efeitos provocados no comportamento líquido cristalino pela variação nos comprimentos de cadeia alifática em um dos lados do bastão, uma série homóloga (**33-35**) variando-se a cadeia alifática terminal de 7, 10 e 12 átomos de C foram sintetizados e suas propriedades térmicas caracterizadas. Foi observado para esses compostos que o aumento no comprimento da cadeia alifática aumenta a estabilidade da fase SmC. O composto **33** com uma cadeia de 7 átomos de C, exibiu apenas fase N caracterizada pela sua textura *Schlieren*, similar à apresentada na Figura 38a exibida pelo composto **39**. Para o composto **34**, derivado deciloxi, foi observado além da fase N a existência de fase SmC no resfriamento (monotrópica), como é possível observar no termograma obtido por DSC na Figura 39a. O composto **35** contendo a cadeia alifática de 12 átomos de C, apresentou as duas fases N e SmC enantiotrópicas (no aquecimento e resfriamento). A fase SmC foi confirmada através de observações por MOLP onde, logo abaixo da transição N-SmC no resfriamento, surgiu uma textura característica estriada, que desenvolveu para textura tipo leque-quebrado típica de SmC (Figura 38c).



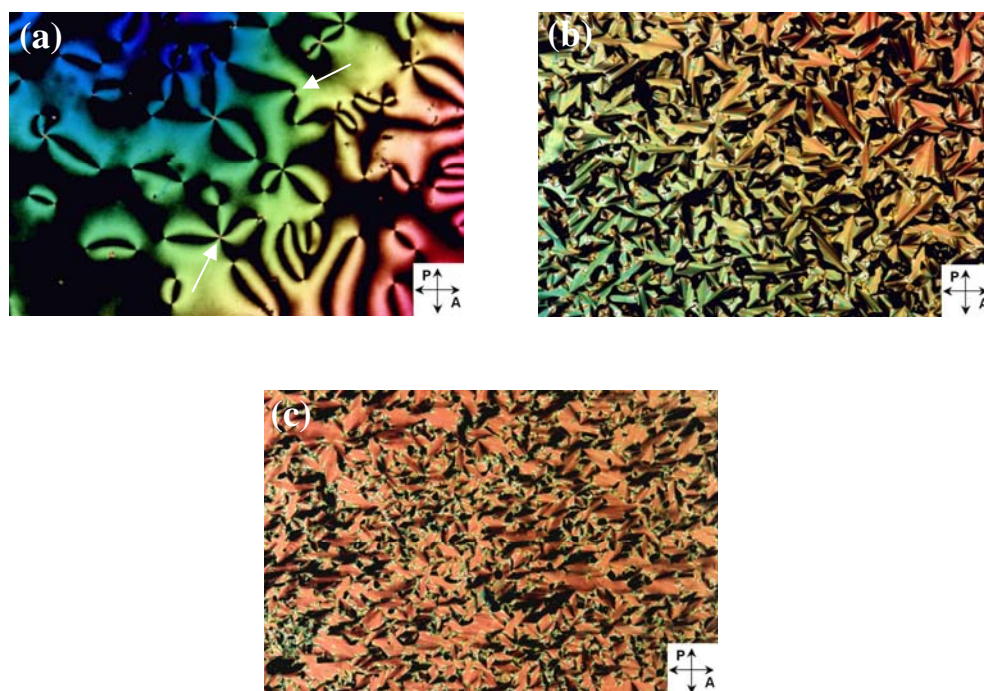
**Tabela 3.** Dados obtidos das propriedades térmicas dos compostos finais **33-39**

Composto	Transição	T / °C, aquec. ( $\Delta H/kJ.mol^{-1}$ ) <sup>a</sup>	T / °C, resf. ( $\Delta H/kJ.mol^{-1}$ ) <sup>a</sup>	T <sub>dec.</sub> / °C <sup>b</sup>
<b>33</b>	Cr-N	143,4 (35,3)	131,6 (-34,2)	409
	N-I	159,7 (0,26)	158,7 (-0,26)	
<b>34</b>	CrI-CrII	116,1 (7,92)	105,0 (-7,44)	438
	CrII-(SmC)		125,8 (-19,3)	
	(SmC)-N	131,6 (23,1)	128,4 (-0,29)	
	N-I	156,3 (0,67)	152,2 (-0,66)	
<b>35</b>	CrI-CrII	106,4 (3,7)		436
	CrII-CrIII	126,0 (7,0)		
	CrIII-SmC	133,3 (2,3)	121,0 (-11,7)	
	SmC-N	140,1 (largo)	135,9 (-0,35)	
	N-I	153,5 (0,78)	152,9 (-0,73)	
<b>36</b>	CrI-CrII	157,7 (34,1)		475
	CrII-CrIII	180,9 (7,08)		
	Cr-SmC	221,9 (16,9)	214,20 (-14,4)	
	SmC-N	224,6 (largo)	223,4 (-0,02)	
	N-I	235,4 (largo)	232,8 (-0,11)	
<b>37</b>	CrI-CrII	110,5 (16,8)		432
	CrII-CrIII	127,2 (7,51)		
	CrIII-CrIV	141,7 (2,32)		
	CrIV-SmC	150,1 (32,4)	126,8 (-30,1)	
	SmC-N	163,7 (0,11)	160,8 (-0,16)	
	N-I	197,8 (1,04)	194,9 (-1,21)	
<b>38</b>	CrI-CrII	126,2 (9,87)		397
	CrII-SmC	141,1 (0,43)	101,8 (-2,42)	
	SmC-SmA	161,8 (1,67)	159,1 (-3,41)	
	SmA-N	221,9 (largo)	220,6 (-2,11)	
	N-I	231,5 (largo)	230,8 (-0,13)	
<b>39</b>	CrI-CrII	96,65 (18,0)		433
	CrII-SmX	129,1 (33,4)	115,9 (-16,2)	
	SmX-SmC	143,0 (0,81)	130,7 (-3,46)	
	SmC-N	189,3 (1,03)	188,2 (-0,97)	
	N-I	239,3 (1,91)	237,8 (-0,87)	

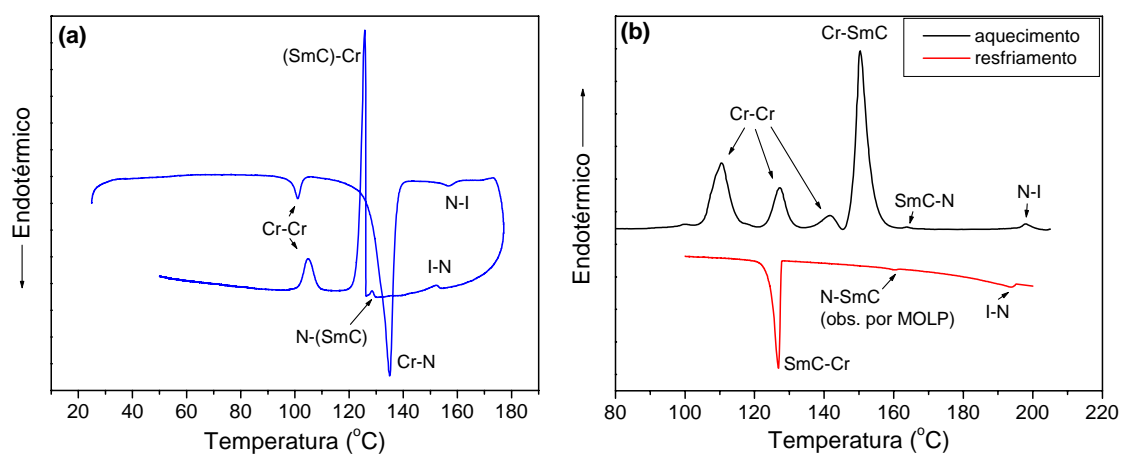
<sup>a</sup> Determinado por microscopia óptica (MO) e DSC (10°C/min). <sup>b</sup> Determinado por TGA, *onset* de decomposição em Nitrogênio (20°C/min). *Cr* = fase cristal, *SmC* = fase esmética C, (*SmC*) = fase esmética monotrópica, *SmA* = fase emética A, *N* = fase nemática.

Composto **36**, contendo a unidade bifênica e, conseqüentemente, aumento do comprimento do bastão de hockey, mostrou uma elevação no ponto de fusão (221,9 °C)

exibindo curta faixa de fases SmC e N. Isto pode ser explicado pelo fato de que número maior de anéis aromáticos colineares leva a um aumento no empacotamento cristalino do material, aumentando o ponto de fusão e diminuindo consideravelmente a faixa de mesofase. Contudo, com unidade naftaleno (composto **37**) levou ao abaixamento no ponto de fusão (150,1 °C) com fases SmC e N mais estáveis (Figura 39b).



**Figura 38.** Fotomicrografias obtidas por MOLP (33x) da: (a) textura *Schlieren* da fase N exibida pelo composto **39** a 221,4 °C; (b) textura focal cônica da fase SmA exibida pelo composto **38** a 209,1 °C; (c) textura de leque quebrada da fase SmC exibida pelo composto **38** a 149,2 °C.



**Figura 39.** Termogramas representativos obtidos por DSC para as amostras: (a) composto **34** e (b) composto **37**.

Para o composto **38**, contendo a unidade fenilpiperazina, foi encontrado trimorfismo: fases SmA, SmC e N. A presença da SmA foi confirmada por observações da textura exibida por MOLP, no resfriamento do líquido isotrópico, logo abaixo do ponto de clareamento, surgem *bâtonnets* os quais se juntam para gerar a característica textura focal-cônica da SmA (Figura 38b). A presença dessa fase, não vista nos demais compostos, pode ser explicada pela presença do anel piperazina na molécula. O anel se encontra preferencialmente na conformação cadeira com os substituintes sendo arranjados nas posições equatoriais. Tanto a polaridade como a polarizabilidade do sistema aromático na molécula são ainda acentuadas pela mútua conjugação entre o par de elétrons livre do nitrogênio e o anel 1,3,4-oxadiazol. Esses fatores são conhecidos como característicos para geração de fases esmélicas.<sup>94</sup>

O perfil líquido cristalino mais estável é apresentado pelo composto **39** (contendo a unidade benzoato de fenila), com ponto de fusão em 129,1 °C com uma larga faixa de fases esmélicas (mais de 60 °C), além de também apresentar 50 °C de fase N. Sob análise de MOLP, no resfriamento, a textura N *Schlieren* (Figura 38a) muda lentamente a 188,2 °C para SmC *Schlieren*, com a bem visível região contendo formas tipo impressões digitais entre as duas fases, caracterizando a transição N-SmC. Resfriando-se ainda mais a partir dessa fase SmC, a 130,7 °C existe uma transição para outra fase esmélica, não identificada denominada assim SmX, cuja mudança de textura por MOLP é quase impossível de ser percebida, mas foi facilmente comprovada por análise de DSC, uma vez que envolveu um  $\Delta H$  de -3,46 KJ/mol. Ainda foi observado que a fase N de todos compostos (textura *Schlieren* representativa na Figura 38a) possui declinações com duas e quatro pernas indicados pelas setas brancas, o que exclui a possibilidade de biaxilidade nessas fases.<sup>95</sup>

### 4.3. Propriedades ópticas

Foram realizados estudos de espectroscopia de absorção de UV e fluorescência dos compostos finais **33-39** apenas em solução (Tabela 4).

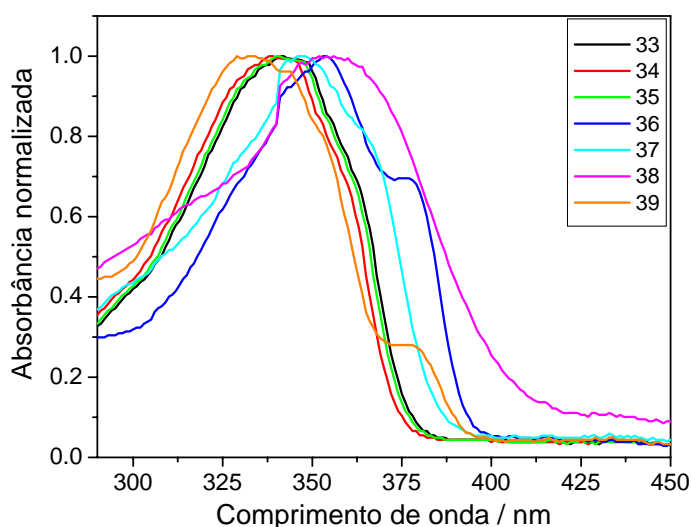
**Tabela 4.** Propriedades espectroscópicas de UV e fluorescência dos compostos **33-39** em solução de  $\text{CHCl}_3$ .

Composto	$\lambda_{\text{abs. max}}/\text{nm}$ ( $\epsilon$ ) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em. max}}/\text{nm}$	Stokes / nm	$\Phi_F$ <sup>b</sup>
<b>33</b>	341 ( $4,0 \times 10^4$ )	395	54	0,804
<b>34</b>	338 ( $4,0 \times 10^4$ )	395	57	0,805
<b>35</b>	340 ( $4,0 \times 10^4$ )	395	55	0,814
<b>36</b>	353 ( $5,2 \times 10^4$ )	389 and 413 <sup>c</sup>	36	0,508
<b>37</b>	347 ( $4,6 \times 10^4$ )	406	59	0,849
<b>38</b>	354 ( $5,5 \times 10^4$ )	460	106	0,524
<b>39</b>	333 ( $4,3 \times 10^4$ )	366 <sup>c</sup> , 388 and 407 <sup>c</sup>	55	0,754

<sup>a</sup> Unidade =  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . <sup>b</sup> Rendimento quântico de fluorescência relativo ao padrão sulfato de quinina ( $\Phi_F = 0,546$  em  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ). <sup>c</sup> ombro

No espectro de UV, foi observado um padrão similar nas bandas de absorção dos compostos entre 300 e 400 nm, constituída de uma banda intensa com elevada absortividade molar ( $\epsilon \geq 40000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), referente à excitação  $\pi\text{-}\pi^*$ , com máximos de comprimentos de onda ( $\lambda_{\text{abs. max}}$ ) entre 330 e 360 nm (Figura 40). Compostos **33** a **35** exibem picos de absorção em comprimentos de onda na região de 340 nm. Os compostos **36** a **38** possuem picos máximos de absorção no UV deslocados para comprimentos de ondas maiores (*red-shift*) por um máximo de 14 nm e mínimo de 7 nm comparado com o pico de absorção médio de 340 nm dos compostos **33** a **35**, com apenas o sistema aromático mais simples. Por outro lado, o composto **39** tem seu pico máximo de absorção deslocado para 333 nm (*blue-shift* de 7 nm a partir de 340 nm). Esse resultado encontrado pode ser explicado pela existência de um efeito eletrônico, o qual diminui a energia de *band gap* de HOMO-LUMO na molécula devido à presença de substituintes fortemente doadores de elétrons tais como grupos  $\text{-NR}_2$  (composto **38**) ou  $\text{-OR}$  (nos demais) aliada a uma maior extensão de conjugação  $\pi$  (bifenil e naftil nos compostos **36** e **37** respectivamente). O oposto ocorre com composto **39**, simplesmente

porque o grupo espaçador éster quebra a conjugação além de inibir parte do efeito de doação eletrônica do oxigênio, ligado à carbonila, para o sistema aromático contendo o grupo retirador 1,3,4-oxadiazol.

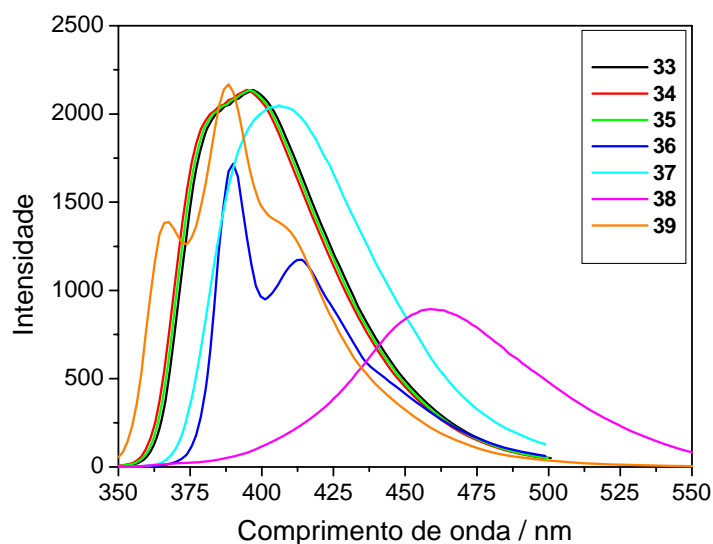


**Figura 40.** Espectros normalizados de absorção no UV dos compostos finais **33-39** em  $\text{CHCl}_3$  ( $5 \times 10^{-6}$  mol/L).

Todos os compostos mostram forte fluorescência azul em solução de  $\text{CHCl}_3$ , com comprimentos de onda de emissão máxima ( $\lambda_{\text{em. max}}$ ) entre 390 e 460 nm (Figura 41). Com base nos resultados obtidos, a luminescência dos compostos **33-39** é atribuída à fluorescência  $\pi-\pi^*$ . Os rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi_F$ ) relativos ao padrão sulfato de quinina foram tomados com base no procedimento descrito na literatura<sup>96</sup> (seção experimental). Os valores obtidos ficaram entre 50 e 85% (Tabela 4), comparável a emissores comerciais sendo atualmente empregados em dispositivos eletro-ópticos, apesar de ser o solvente  $\text{CHCl}_3$  um conhecido supressor de fluorescência.

Efeito eletrônico similar ao que foi comprovado nos espectros de absorção está presente nos espectros de emissão dos compostos finais. Composto **38** contendo o anel piperazina, exibiu o maior comprimento de onda máximo de emissão com o maior deslocamento de Stokes observado ( $> 100$  nm), indicando a existência de uma eficiente

transferência de carga intramolecular. Isso surge devido a um sistema do tipo empurra-puxa (do inglês *push-pull*)<sup>97</sup> entre o grupo fortemente doador de elétrons -NR<sub>2</sub>, presente no anel piperazina, e o anel 1,3,4-oxadiazol, fortemente retirador de elétrons. Todavia, o composto **38** também apresentou o menor rendimento quântico de emissão comparado com os outros compostos finais. Esse fenômeno pode ser atribuído à excitação  $n-\pi^*$  proveniente dos nitrogênios do anel piperazina, a qual suprime parte da excitação  $\pi-\pi^*$  da extensão aromática  $\pi$ , também observado em nosso trabalho recentemente publicado.<sup>66</sup> Em adição, compostos **36** e **39** apresentaram espectros de emissão bem estruturados com dois e três picos de emissão respectivamente.

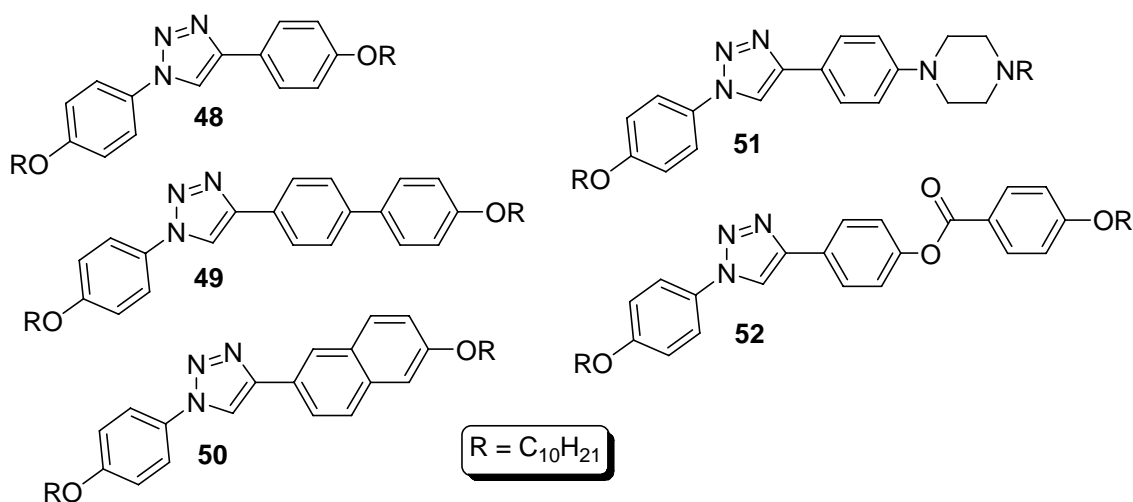


**Figura 41.** Espectros de fluorescência dos compostos finais **33-39** em CHCl<sub>3</sub> ( $5 \times 10^{-6}$  mol/L).

## 5. CLs curvados contendo heterociclo [1,2,3]-triazol

### 5.1. Síntese e caracterização

Compostos contendo o heterociclo [1,2,3]-triazóis tornaram-se alvos sintéticos de bastante interesse em anos recentes devido sua vasta gama de propriedades. Trata-se de um N-heterociclo não-natural, cujos compostos derivados exibem elevada atividade biológica e são empregados na síntese de drogas.<sup>98</sup> Também foram explorados na área de química de materiais como corantes, inibidores de corrosão, foto-estabilizadores, e em materiais fotográficos.<sup>99</sup> Na área de cristais líquidos, recentemente, pela primeira vez foram sintetizados e estudados mesógenos contendo este heterociclo por Gallardo e colaboradores.<sup>64,100</sup> Para ampliar o conhecimento das relações estrutura/propriedade mesomórfica destes sistemas funcionais contendo heterociclos, as moléculas-alvo **48-52** são projetadas de tal forma a conter o [1,2,3]-triazol no centro da parte rígida do mesógeno, derivados de 1,4-diaril-[1,2,3]-triazóis, o que confere a curvatura suficiente para um cristal líquido não-linear, variando-se a porção aromática em um dos lados (Figura 42).

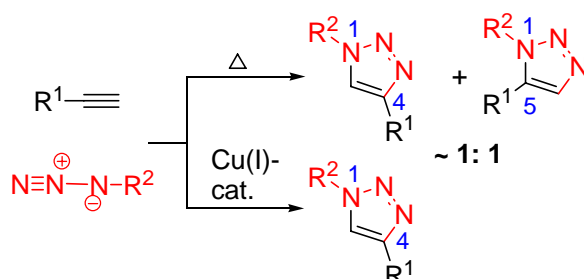


**Figura 42.** Estruturas das moléculas-alvo contendo [1,2,3]-triazol **48-52**.

O anel [1,2,3]-triazol é preparado pela reação de cicloadição 1,3-dipolar de azidas alifáticas ou aromáticas a acetilenos terminais e é também conhecida como *reação de Huisgen ou click*. Se a reação é conduzida apenas termicamente, uma mistura 1:1 de 1,4- e 1,5-

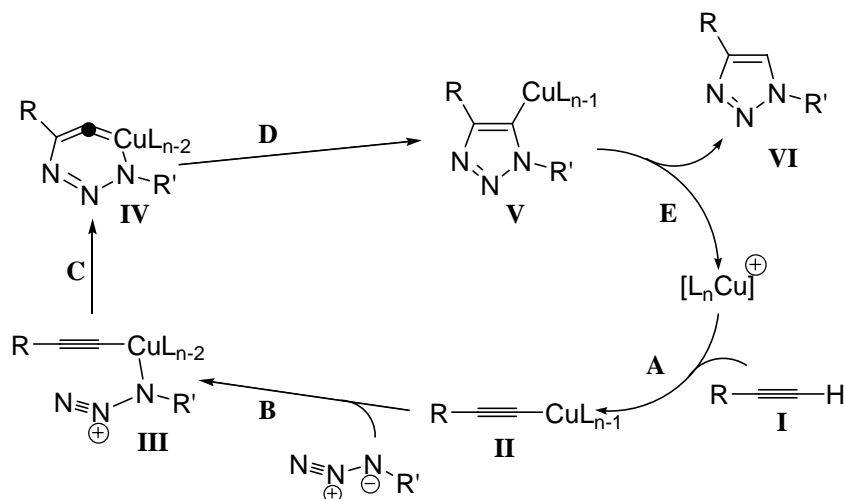
regioisômeros são geralmente obtidos. Para aumentar a 1,4-regiosseletividade, pode ser empregado quantidade catalítica de sais de Cu(I) e Et<sub>3</sub>N como aditivo, usando como solvente uma mistura de EtOH/água 1:1 (Esquema 11).

Esquema 11



Mecanicamente o processo da 1,3-cicloadição catalisada por Cu(I) é provável ocorrer via formação inicial do intermediário **II** acetileno de Cu (I) (Esquema 12). Ciclo catalítico esse proposto por Sharpless,<sup>101</sup> postulado a partir de cálculos teóricos, envolve a formação do intrigante metalo-ciclo de seis membros (**IV**).

Esquema 12

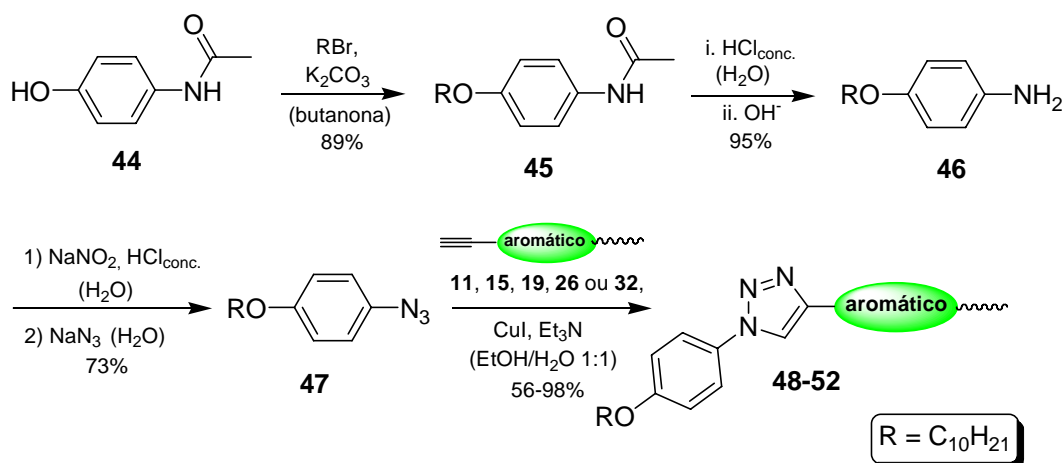


A síntese das moléculas-alvo **48-52** foi efetuada de acordo com o Esquema 13. Primeiramente foi preparada a 4-deciloibenzoazida **47** em 3 etapas de reação, na sequência alquilação do 4-acetoamidofenol (**44**), hidrólise ácida do grupo acila protetor e reação *one-pot* de diazotização com NaNO<sub>2</sub>/HCl, seguida pela substituição nucleofílica do sal de diazônio



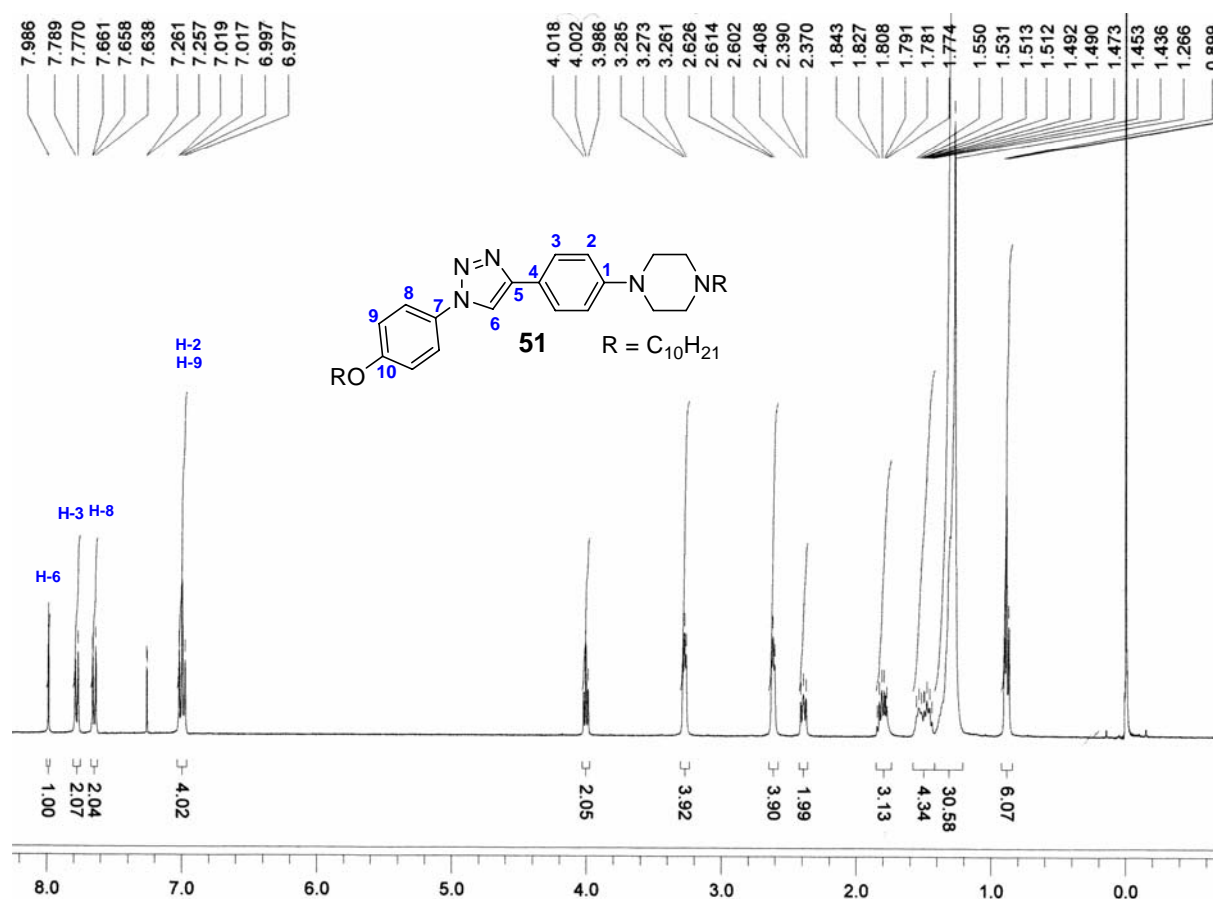
gerado a partir da 4-deciloanilina **46**, usando  $\text{NaN}_3$ . A presença da banda característica de estiramento do grupo funcional azida ( $\text{N}_3$ ) foi confirmada no espectro de IV do composto intermediário **47** em  $2110\text{ cm}^{-1}$ .

Esquema 13

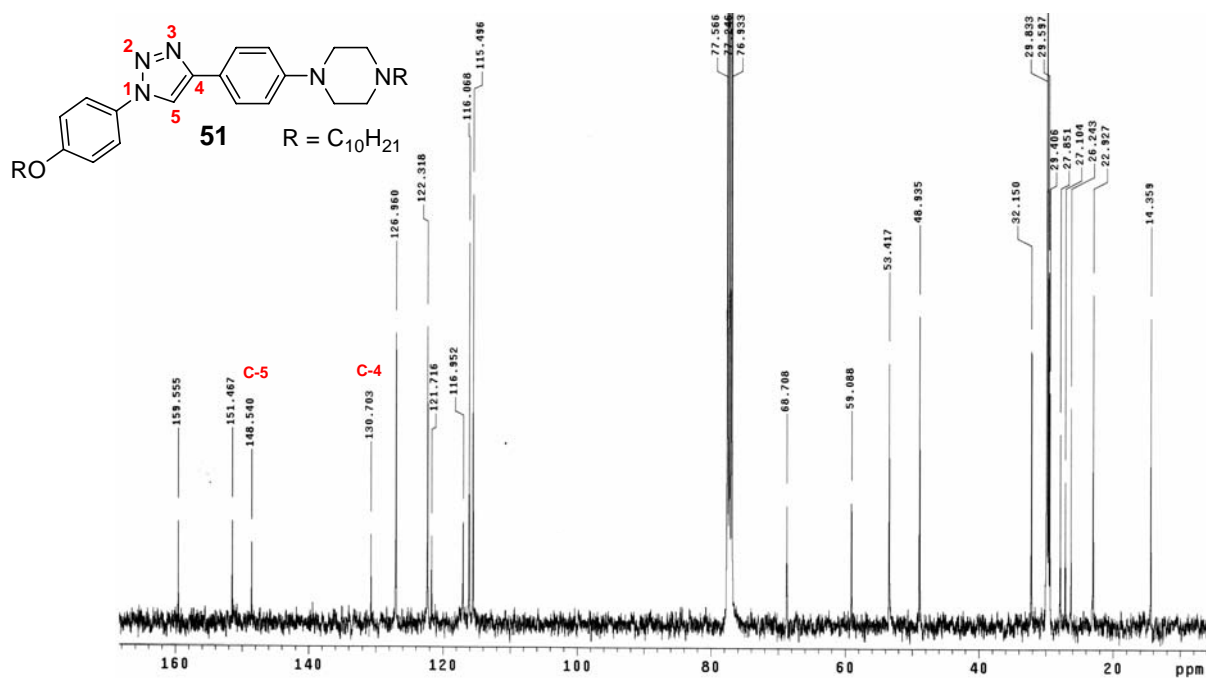


A etapa final da síntese consistiu na reação de 1,3-cicloadição entre a arilazida **47** e arilacetilenos terminais, os mesmo usados para a síntese dos bastões de hockey anteriormente. A síntese se processou bem usando protocolo descrito na literatura,<sup>64,100</sup> usando catalisador  $\text{Cu(I)}$  e  $\text{Et}_3\text{N}$  como aditivo, e uma mistura de  $\text{EtOH}/\text{água}$  1:1 como solvente. Toda as reações se processaram em sistema heterogêneo por 24h ou mais. Após término, todos os produtos foram obtidos a partir de filtração do meio reacional seguido por recristalização em heptano.

A estrutura de [1,2,3]-triazol foi caracterizada baseada nas análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e comparação com dados relevantes da literatura.<sup>64,100,102</sup> Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos **48-52** apresentaram um sinal singlete referente ao H-6 no triazol, variando de 7,99 a 8,32 ppm (ex: Figura 43). Também os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  desses compostos exibiram deslocamentos químicos para C-5 e C-4 do anel triazólico na faixa de 148,68 até 148,00 e de 132,50 até 130,65, respectivamente (Ex: Figura 44). Esses valores são bastante similares àqueles encontrados na literatura para o 1,4-regioisômero.<sup>103</sup> Todos os demais deslocamentos químicos dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  estão em completa concordância com as estruturas propostas e estão devidamente listados na seção experimental.



**Figura 43.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) do composto 51 em CDCl<sub>3</sub> e atribuição dos hidrogênios do sistema aromático.



**Figura 44.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz) do composto 51 em CDCl<sub>3</sub> e atribuição dos carbonos do anel triazol.

## 5.2. Propriedades térmicas e mesomorfismo

Todos os compostos finais **48-52** exibiram fases líquido-cristalinas, preferencialmente a fase SmC, dominante em todas as estruturas contendo 1,2,3-triazóis. Os resultados obtidos a partir das análises por MOLP e DSC estão dispostos na tabela 5. Esses compostos também apresentaram elevada estabilidade térmica com temperaturas de decomposição em torno de 400 °C, tomadas por TGA.

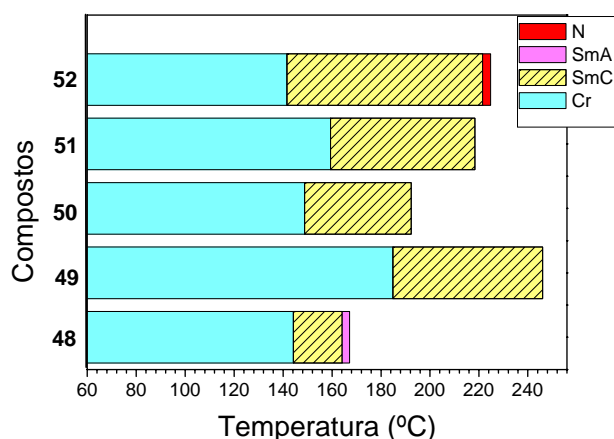
**Tabela 5.** Temperaturas e entalpias de transição (°C) dos compostos finais **48-52**.

Composto	Transição	T / °C, aquec. ( $\Delta H/kJ.mol^{-1}$ ) <sup>a</sup>	T / °C, resf. ( $\Delta H/kJ.mol^{-1}$ ) <sup>a</sup>
<b>48</b>	CrI-CrII	138,2 (21,6)	114,5 (-27,8)
	CrII-SmC	144,2 (20,2)	140,0 (-23,4)
	SmC-SmA	164,1 (largo)	160,8 (largo)
	SmA-I	167,2 (8,90)	166,3 (-9,16)
<b>49</b>	CrI-CrII	136,3 (2,70)	130,6 (-2,90)
	CrII-SmC	184,9 (30,3)	178,1 (-26,0)
	SmC-I	246,1 (6,98)	242,3 (-6,83)
<b>50</b>	Cr-SmC	148,8 (37,3)	129,0 (-37,0)
	SmC-I	192,4 (7,77)	191,3 (-7,96)
<b>51</b>	Cr-SmC	159,4 (12,7)	153,5 (-12,8)
	SmC-I	218,3 (7,29)	212,3 (-5,60)
<b>52</b>	Cr-SmC	141,6 (24,8)	131,8 (-19,1)
	SmC-N	221,5 (3,16)	220,1 (-3,62)
	N-I	224,8 (1,11)	223,5 (-1,65)

<sup>a</sup> Determinado por MOLP e DSC (10 °C/min). Cr=fase cristal, SmC=fase esmética C, SmA=fase esmética A, N=fase nemática, I=líquido isotrópico

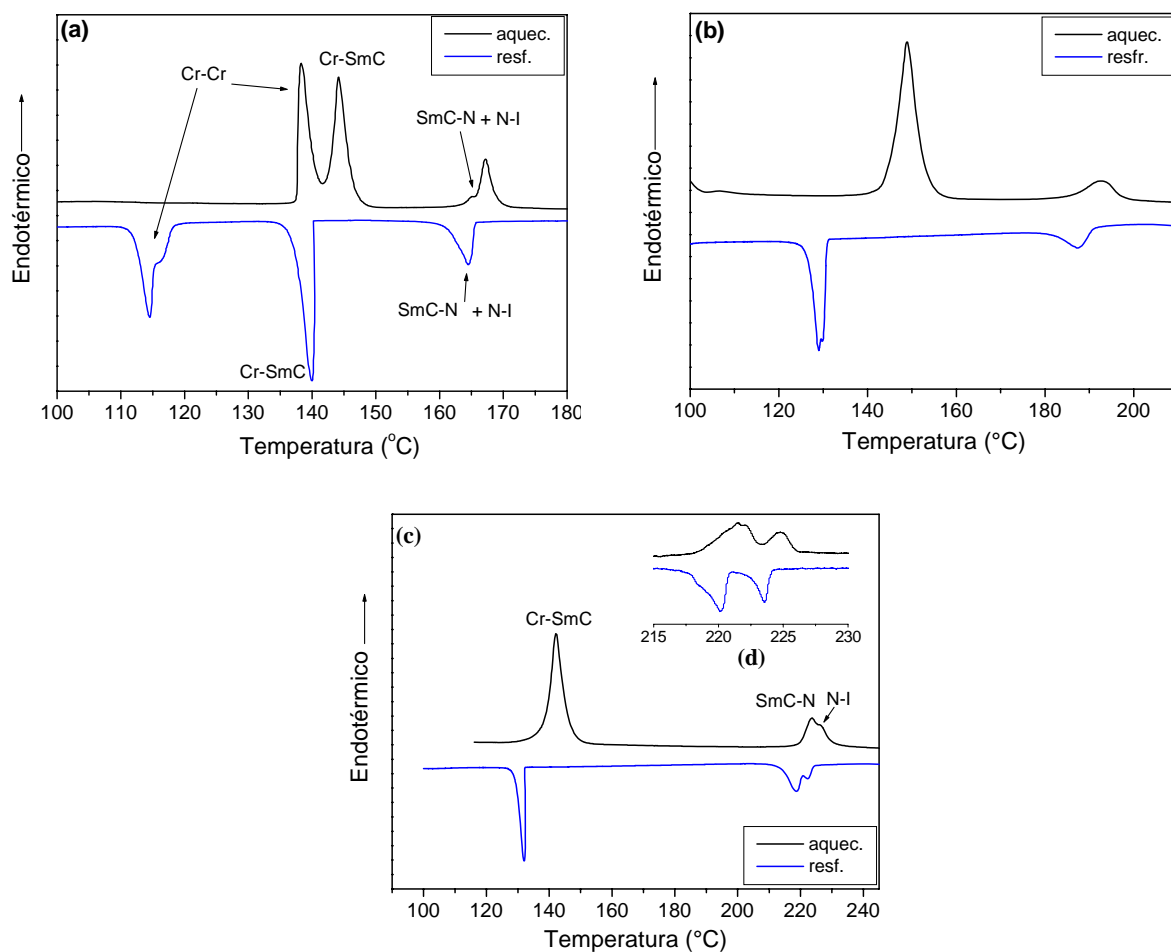
Em um estudo recente desenvolvido em nosso grupo,<sup>100</sup> compostos quirais contendo heterociclo 1,2,3-triazol no centro da molécula favoreceram a fase SmA\* ao invés da SmC\*, e também tiveram seus correspondentes pontos de fusão abaixados significativamente, em comparação com aqueles possuindo o heterociclo na posição terminal da molécula. Contudo,

análise do mesomorfismo exibido pelas moléculas finais desse trabalho (**48-52**), contendo o heterociclo no centro da molécula com diferentes sistemas aromáticos ligados a ele, mostrou claramente que o aumento na extensão da porção aromática estabiliza a fase SmC e faz com que a fase SmA se extingue por completo, aparecendo inclusive fase N (caso do composto **52** com parte aromática mais extensa). Um gráfico de barra mostrado na figura 45 mostra claramente esse efeito.



**Figura 45.** Gráfico de barras mostrando comparativamente as faixas de mesofase dos compostos **48-52**.

Composto **48**, com apenas três anéis, exibe a mais curta faixa de fase líquido-cristalina ( $\Delta T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) com fases SmC e SmA. Embora, como visto na Figura 46a, análise de DSC não tenha sido eficiente para separação dos picos das transições SmC-SmA e SmA-I por essas estarem muito próximas, a fase SmA foi facilmente caracterizada por observações de MOLP. No resfriamento lento da amostra a partir da temperatura em que a amostra já se encontra no líquido isotrópico, pequenos *bâtonnets* surgem da escuridão, e se juntam formando a característica textura focal-cônica tipo leque da SmA (Figura 47a). Continuado o resfriamento, logo abaixo de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , esses cones se desenvolvem rapidamente para uma estrutura de leques quebrados, típico de uma transição SmA-SmC (Figura 47b).

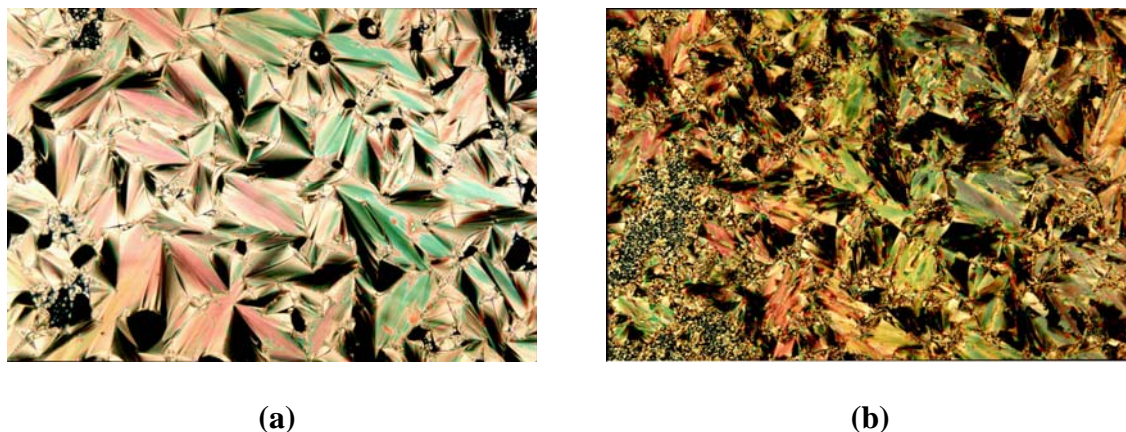


**Figura 46.** Termogramas obtidos por análise de DSC na segunda varredura: **(a)** do composto **48** a 10 °C/min; **(b)** do composto **50** a 10 °C/min; **(c)** do composto **52** a 10 °C/min e **(d)** região de 215 a 230 °C tomada a 1 °C/min mostrando a separação dos picos das transições SmC-N, e N-I.

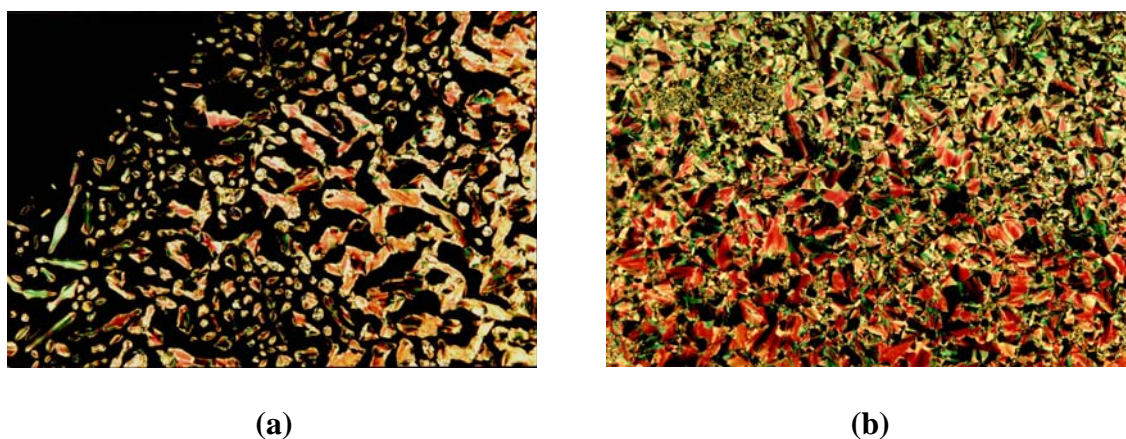
Compostos **49**, **50** e **51** com maior extensão de anéis conferidos pelas unidades bifenil, naftil e fenilpiperazina respectivamente, exibem, como facilmente visto na Tabela 5 e Figura 45 apenas fase SmC. Por isso, as estruturas desses compostos se fazem bons candidatos para o desenho de novos materiais ferroelétricos, apenas pela simples troca da cadeia alifática aquiral por uma contendo algum carbono assimétrico. Para esses compostos apenas com fase SmC, fácil caracterização e separação dos picos no DSC foi observada, como representativamente mostrado o DSC do composto **50** na Figura 46b. A fase SmC foi caracterizada pela análise de sua textura vinda do líquido isotrópico durante o resfriamento

lento, pequenos gotículas surgem como numa entrada de fase N, porém eles rapidamente se desenvolvem para uma textura tipo leque-quebrado, típica de SmC (Figura 48).

O composto **52**, por sua vez, exibe a maior faixa de temperatura de mesofase ( $\Delta T \sim 80$  °C), majoritariamente constituída de fase SmC e uma pequena fase N, indicando que maior aumento no número de anéis nessa arquitetura molecular, levaria provavelmente ao aumento da desestabilização da fase SmC gerando majoritariamente fase N, devido a esse aumento levar a uma geometria mais próxima a de bastão, diminuindo o efeito da curvatura provocada pelo heterociclo de cinco membros. No aquecimento, esse composto funde para fase SmC a 141,6 °C e só entra na fase N pouco antes do ponto de clareamento (isotrópico). Como visto na Figura 45c, a 10 °C/min., foi impossível separar os dois picos no DSC. No entanto, diminuindo-se a taxa de aquecimento e resfriamento para 1 °C/min. na região de 210 a 250 °C, os picos das transições N-I e SmC-N foram separados e caracterizados. O baixo valor de entalpia ( $\Delta H \sim 1$  KJ/mol) também é característico de transição N-I. Embora tenha sido difícil estabelecer a fase N por DSC, ela pode ser facilmente caracterizada por observações de MOLP, na qual no resfriamento do líquido isotrópico, gotículas surgem evoluindo para uma textura do tipo *Schlieren*, típico de transição N-I. A transição de fase N para SmC é acompanhada de uma leve mudança na textura, onde crescem lacunas como impressões digitais entre as duas fases, caracterizando a transição SmC-N.



**Figura 47.** Fotomicrografias de: (a) textura focal cônica da fase SmA a 166 °C e (b) textura leque-quebrado da fase SmC a 164,1 °C para o composto **48** (33x)



**Figura 48.** Fotomicrografias representativas para os compostos apresentando apenas fase SmC de: (a) aparecimento de gotículas no resfriamento do líquido isotrópico (parte escura) entrando na SmC a 191,5 °C e (b) e textura formada após resfriamento até 179,6 °C de leque-quebrado da fase SmC para o composto **50** (33x).

### 5.3. Absorção no UV e fluorescência dos compostos finais 48-52

Os estudos ópticos para os compostos finais **48-52** derivados do heterociclo 1,2,3-triazol foram realizados em solução de  $\text{CHCl}_3$  por análises de espectroscopia de UV e fluorescência, muito embora esses compostos tenham se mostrados bem pobres fluoróforos. Os resultados estão dispostos na Tabela 6.

Os espectros de UV dos triazóis **48-52** mostram uma intensa banda de absorção com comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{abs.max.}}$ ) entre 274 e 297 nm (Figura 49) e absortividade molar

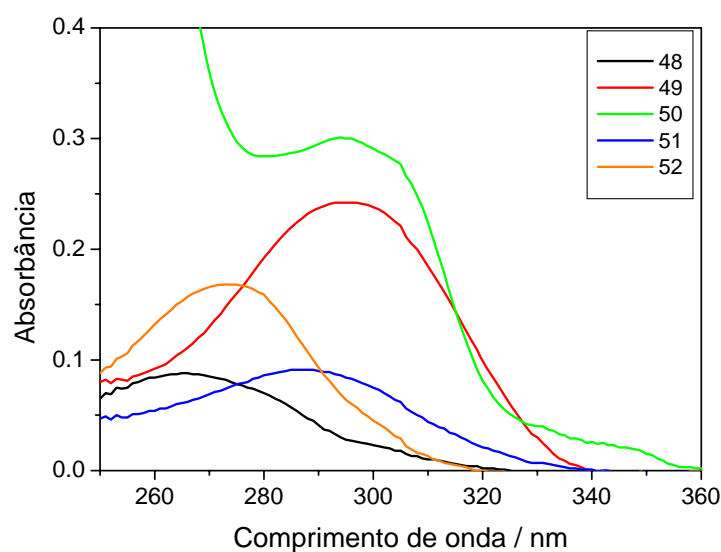


entre 10000 e 30000  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , devido às transições  $\pi\text{-}\pi^*$  do sistema aromático conjugado. O composto **48** exibiu o pico de absorção máximo de mais baixa energia em 265 nm, e todos os demais apresentaram deslocamento para comprimentos de ondas maiores (*red-shift*), com destaque para os compostos **49** e **50** com deslocamento de até 30 nm, isso devido ao aumento na conjugação  $\pi$  provocado pela maior extensão da porção aromática (bifenil e naftil respectivamente). O deslocamento para o vermelho também ocorreu no espectro de absorção do composto **51**, contendo fenilpiperazina, também explicado pelo efeito fortemente doador de elétrons do nitrogênio para o sistema aromático diminuindo a energia do band gap HOMO-LUMO.

**Tabela 6.** Dados de espectroscopia de UV e fluorescência dos compostos finais **48-52** em  $\text{CHCl}_3$ .

Compostos	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\epsilon / \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ <sup>a</sup>	$\Phi_{\text{Fluor.}}$ <sup>b</sup>	Stokes
<b>48</b>	265	8900	360	0,007	95
<b>49</b>	297	24200	386	0,092	89
<b>50</b>	294	30100	386	0,228	92
<b>51</b>	287	9100	385	0,004	98
<b>52</b>	274	16800	370	0,005	96

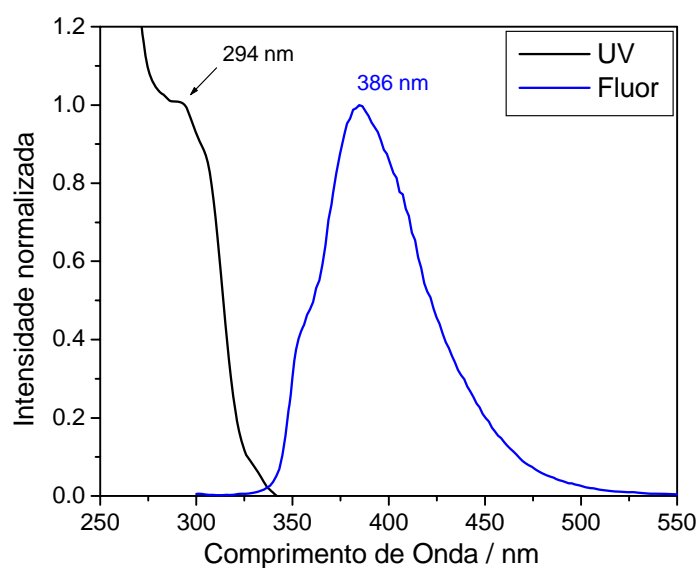
<sup>a</sup>. Comprimento de onda de excitação: 290 nm; <sup>b</sup>. Determinado relativo ao padrão sulfato de quinina ( $\Phi_{\text{Fluor}} = 0,546$  em 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).



**Figura 49.** Espectros normalizados de UV em solução de  $\text{CHCl}_3$  dos compostos finais **48-52** ( $10^{-5}$  M).



Esses compostos apresentam fluorescência azul em solução com comprimento de onda de emissão máxima ( $\lambda_{em.max.}$ ) entre 360 e 390 nm (Ex: Figura 50). No entanto, como observado na Tabela 6, são pobres fluoróforos com rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi_F$ ) muito baixos (abaixo de 1%), com exceção dos apresentados pelos compostos **49** e **50** ( $\Phi_F = 9,2$  e  $22,8\%$  respectivamente). Uma maior extensão da conjugação  $\pi$ , bem como a coplanaridade, melhor visto no caso do triazol **50** (com sistema rígido naftil), levou a melhor resultado de eficiência em emissão, um moderado valor para aplicações opto-eletrônicas. Considerando o efeito supressor de emissão do solvente  $CHCl_3$ , ele pode em parte ser o responsável pela fraca fluorescência dos compostos. Contudo,  $CHCl_3$  foi o único solvente possível para a análise em solução, uma vez que os compostos finais foram insolúveis nos demais solventes.



**Figura 50.** Espectros normalizados de UV e fluorescência em solução de  $CHCl_3$  do composto **50**.

## 6. Materiais moleculares em forma de V derivados da 2,3-dicianopirazina

### 6.1. Síntese e caracterização

Compostos derivados de dicianopirazina são importantes fluoróforos podendo ser empregados em corantes funcionais,<sup>104</sup> e na síntese de macrociclos para aplicação em óptica não-linear,<sup>105</sup> etc. A introdução dos nitrogênios no anel aromático aliada à presença de grupos nitrila aumenta a deficiência eletrônica sobre o sistema  $\pi$  e por sua vez a capacidade transportadora de elétrons no material é aguçada. Apesar de possuir um sistema cromofórico pequeno, derivados de dicianopirazina apresentam forte fluorescência, mesmo em fase sólida.<sup>106</sup>

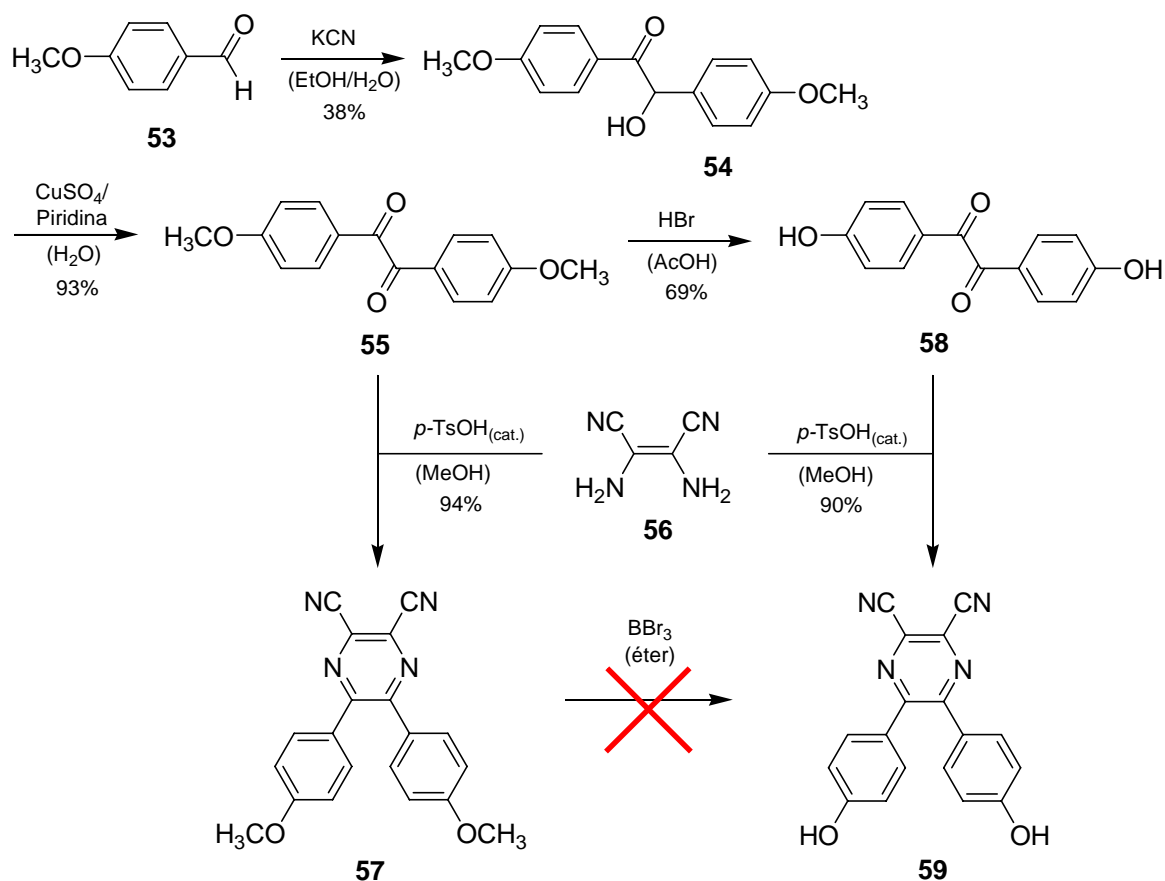
As moléculas-alvo **77-82** foram projetadas de forma a possuir uma geometria em forma de V que pode levar a interessantes fases líquido-cristalinas, e alguma deficiência em planaridade visando propriedades de material amorfo tais como temperatura de transição vítrea, baixos pontos de fusão e facilidade em formar filme.

A síntese do heterociclo pirazina pode ser realizada segundo uma infinidade de metodologias bem estabelecidas na literatura.<sup>107</sup> A síntese usada para construção da pirazina das moléculas-alvo foi baseada na reação de condensação de dois *synthons*: um derivado dicarbonilado ( $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ) e um 1,2-diamino derivado ( $\text{NH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{NH}_2$ ).

Assim, a síntese dos compostos finais foi iniciada pela preparação do intermediário chave, derivado difenol contendo a 2,3-dicianopirazina (composto **59**), efetuada de acordo com o Esquema 14. Reação de condensação benzoínica do anisaldeído (**53**) usando KCN<sup>108</sup> forneceu a anisoína (**54**). A próxima etapa consistiu na reação de oxidação do grupo hidroxila seguindo protocolo descrito por Gilman,<sup>109</sup> empregando  $\text{CuSO}_4$ /piridina, o que forneceu o composto dicarbonilado, anisil (**55**) em 93% de rendimento. A seguir, foi efetuada a reação de condensação do anisil com diaminomaleonitrila **56** (DAMN) na presença de quantidade

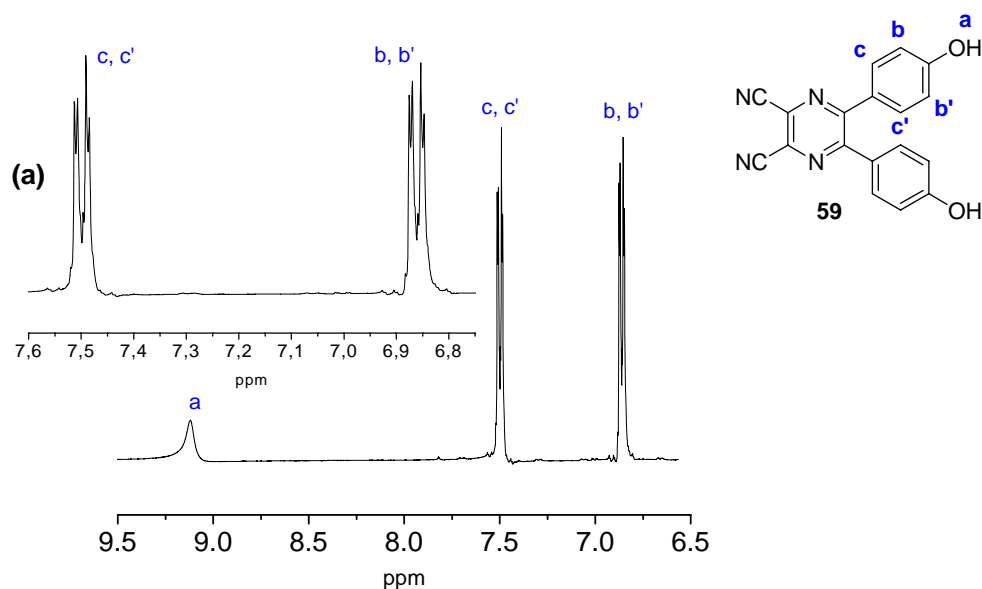
catalítica de ácido *p*-toluenosulfônico (*p*-TsOH), fornecendo o derivado dicianopirazina **57** em bom rendimento (94%).

Esquema 14



Primeiramente foi realizada a tentativa de desmetilação do composto **57** usando BBr<sub>3</sub>, entretanto, esse procedimento apenas forneceu traços do difenol **59** e um material escuro que não pôde ser identificado. Assim, outra abordagem foi efetuada, na qual a etapa de desmetilação foi antecipada à de formação do heterociclo pirazina. Anisil (**55**) foi efetivamente desmetilado através do refluxo em uma mistura 1:1 de HBr<sub>(aq.)</sub> e ácido acético glacial, rendendo o difenol **58**, o qual foi na sequência reagido com DAMN e *p*-TsOH<sub>(cat.)</sub> fornecendo o intermediário chave **59**.

As estruturas químicas de todos esses intermediários foram totalmente caracterizadas por IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e análise elementar, incluindo análise de difração de raio-X do composto **57** e espectrometria de massas do composto **59**. A banda no IV referente aos grupos nitrilas dos compostos **57** e **59**, em 2230 e 2250  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, foi observada fina e de baixa intensidade. A região dos sinais ampliada (6,5-9,5ppm) do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **59** e sua atribuição é apresentada na Figura 51. Na região ampliada do sistema aromático no espectro (Figura 51a) pode ser observado um pequeno desdobramento dos dois dubletos, devido à perda de simetria perdido pela falta de planaridade do composto.

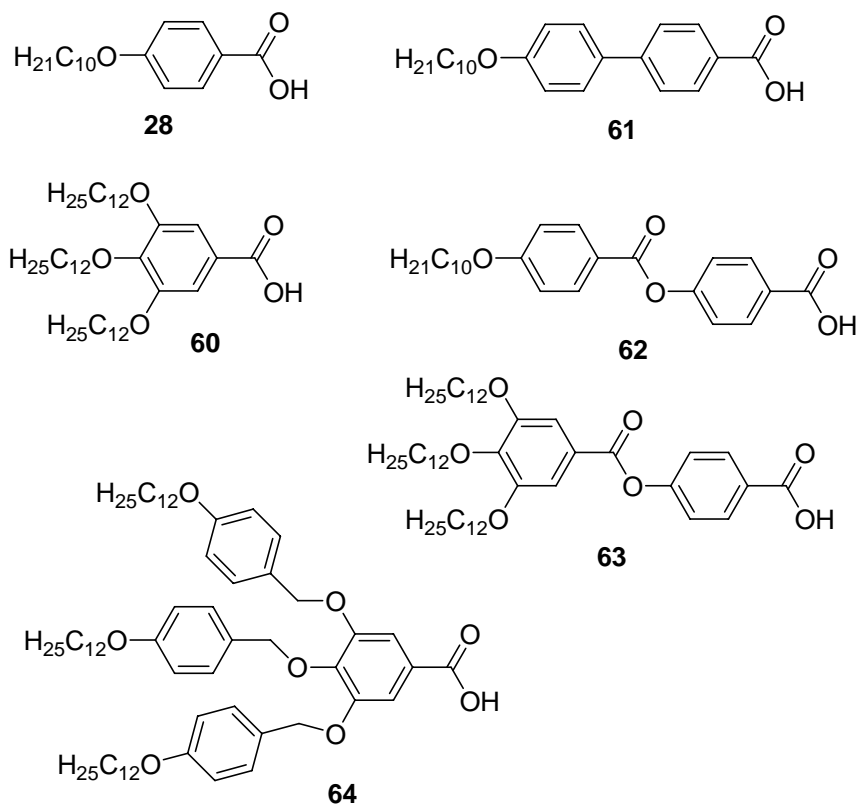


**Figura 51.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **59** em DMSO- $d_6$  (400 MHz), e (a) região ampliada.

Os ácidos carboxílicos **28**, **60-64**, mostrados na Figura 52, foram empregados para a síntese das moléculas-alvo. O ácido 4-deciloibenzóico (**28**) teve sua preparação discutida na seção 4.1. Os demais foram preparados de acordo com o Esquema 15.

O ácido 3,4,6-trisdodeciloibenzóico **60** foi preparado segundo método descrito por Hulshof e colaboradores,<sup>110</sup> a partir do galato de etila **65** em duas etapas de reação, na sequência: alquilação empregando TBAB em quantidade catalítica, o que reduz o tempo para

a completa triálquilação de 48h para 2h apenas, fornecendo o éster **66**, seguido de hidrólise básica por mais 3h.

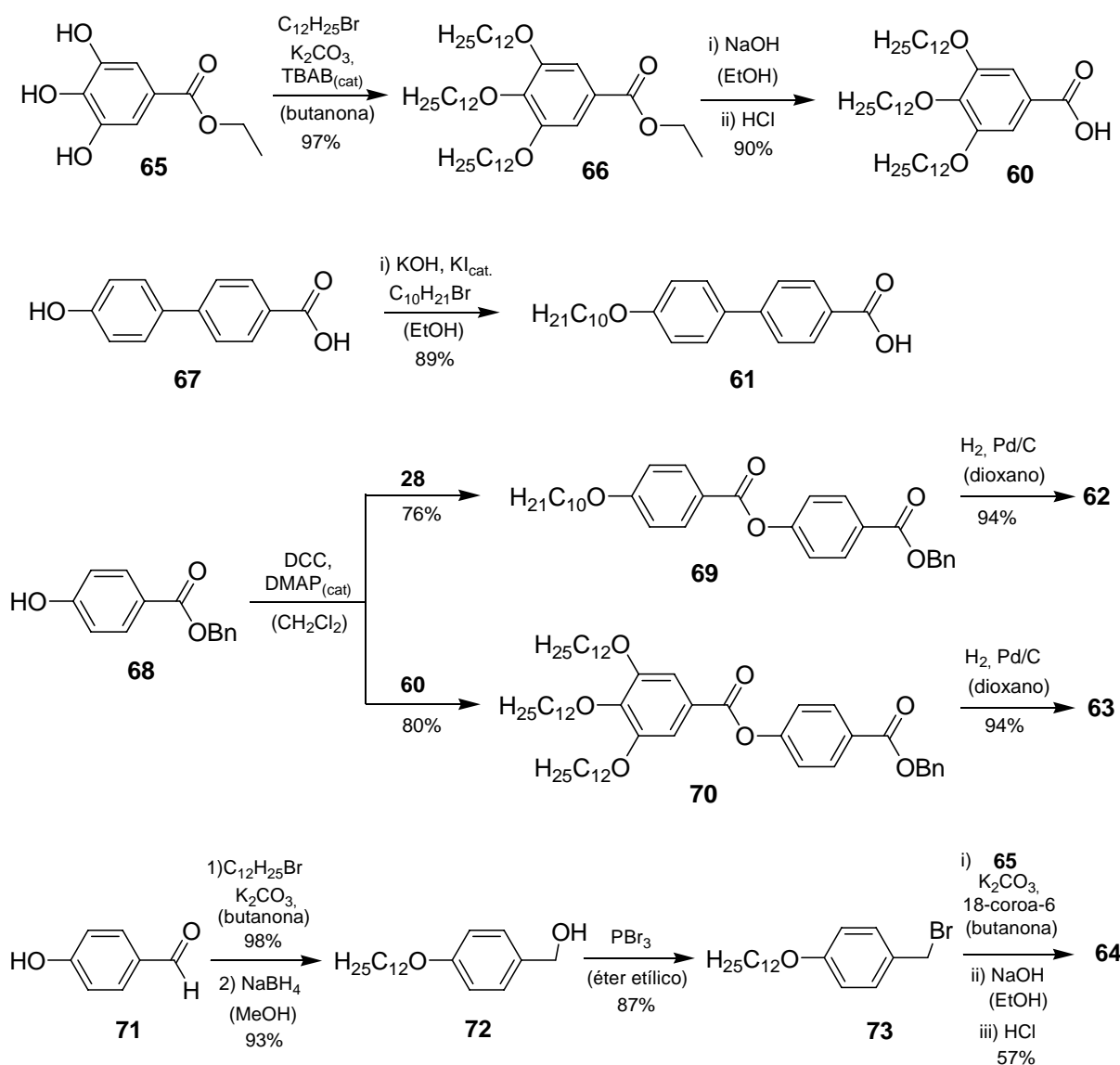


**Figura 52.** Ácidos carboxílicos intermediários **28**, **60-64** sintetizados.

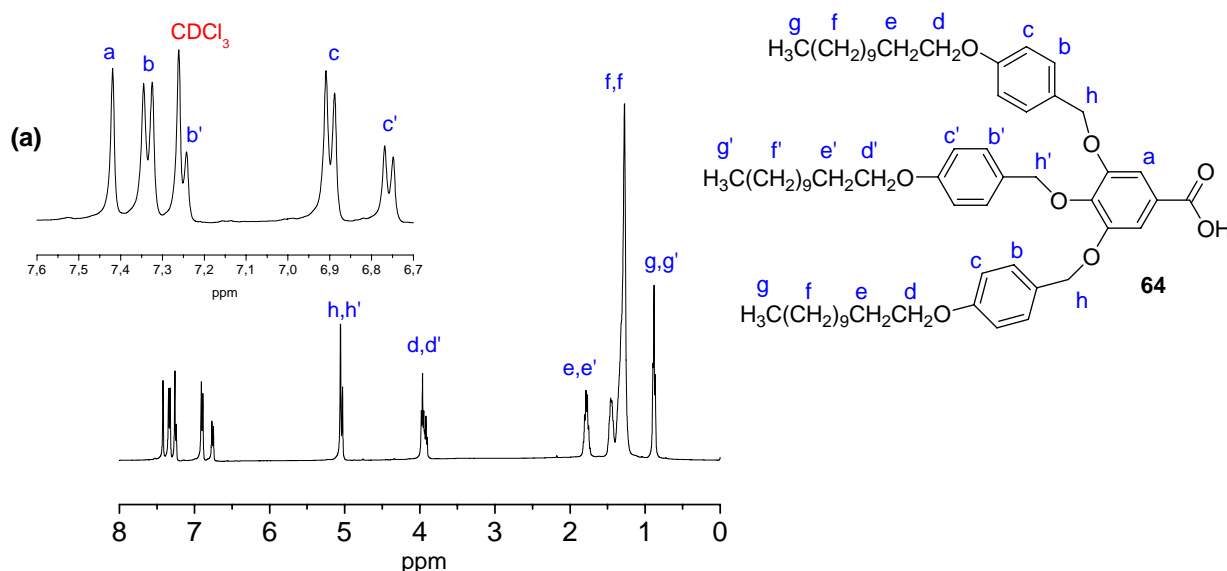
O ácido carboxílico **61**, contendo unidade bifênica, foi obtido em 89% de rendimento a partir da direta *O*-alquilação do composto **67** usando KOH como base. O KOH é base forte suficiente para desprotonar a molécula **67**, porém como o grupo fenóxido é mais nucleofílico que o grupo carboxilato, a reação de alquilação se processa apenas sobre o fenol. Os compostos **62** e **63** foram sintetizados através de esterificação iterativa dos ácidos 4-deciloxybenzóico (**28**) e 3,4,5-tridodeciloxybenzóico (**60**) com 4-hidroxibenzoato de benzila (**68**), seguido por eliminação do grupo protetor éster benzil via hidrogenólise, com base no protocolo desenvolvido por Lehmann e col.,<sup>111</sup> com pequena modificação: DMAP foi usada ao invés de DMPS na esterificação; Para a etapa de desproteção 1,4-dioxano foi usado como solvente e a temperatura de reação foi mantida em 40 °C. O ácido carboxílico dendrítico **64**

foi preparado em 4 etapas de reação de acordo com protocolo desenvolvido por Percec e colaboradores<sup>112</sup> com algumas modificações. 4-Hidroxibenzaldeído (**71**) foi primeiramente alquilado, então reduzido ao álcool **72** com NaBH<sub>4</sub> em 93% de rendimento. O grupo hidroxila foi substituído nucleofilicamente por bromo através de reação com PBr<sub>3</sub> fornecendo o brometo de benzila **73**, que foi usado para eterificação do galato de etila (**65**) usando éter coroa como catalisador, seguido de hidrólise do grupo éster fornecendo o ácido **64** em rendimento moderado, em se tratando de uma molécula dendrítica.

Esquema 15



A banda larga no IV característica do estiramento do grupo carboxila nos ácidos carboxílicos intermediários ficou na região de 2500-3250  $\text{cm}^{-1}$ . Todos esses intermediários tiveram suas estruturas totalmente caracterizadas por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Representativamente, o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e atribuição dos sinais do composto **64** é apresentado na Figura 53. A parte ampliada do espectro (Figura 53a) mostrou o singlete referente a 2 hidrogênios (H-a), e um conjunto de 4 dubletos dos três sistemas AA'XX' presentes: H-b e H-c dos dois anéis aromáticos externos com área de integração de 4 hidrogênios cada e constante de acoplamento ( $J$ ) de 8,0 Hz, e os H-c' e H-b' do anel benzênico interno, cada um com área referente a 2 hidrogênios e  $J$  de 8,4 Hz (note que o dubleto referente ao H-b' ficou parcialmente encoberto pelo sinal do solvente). No RMN de  $^{13}\text{C}$  destacou-se o sinal em 171 ppm referente ao carbono da carbonila de ácido.

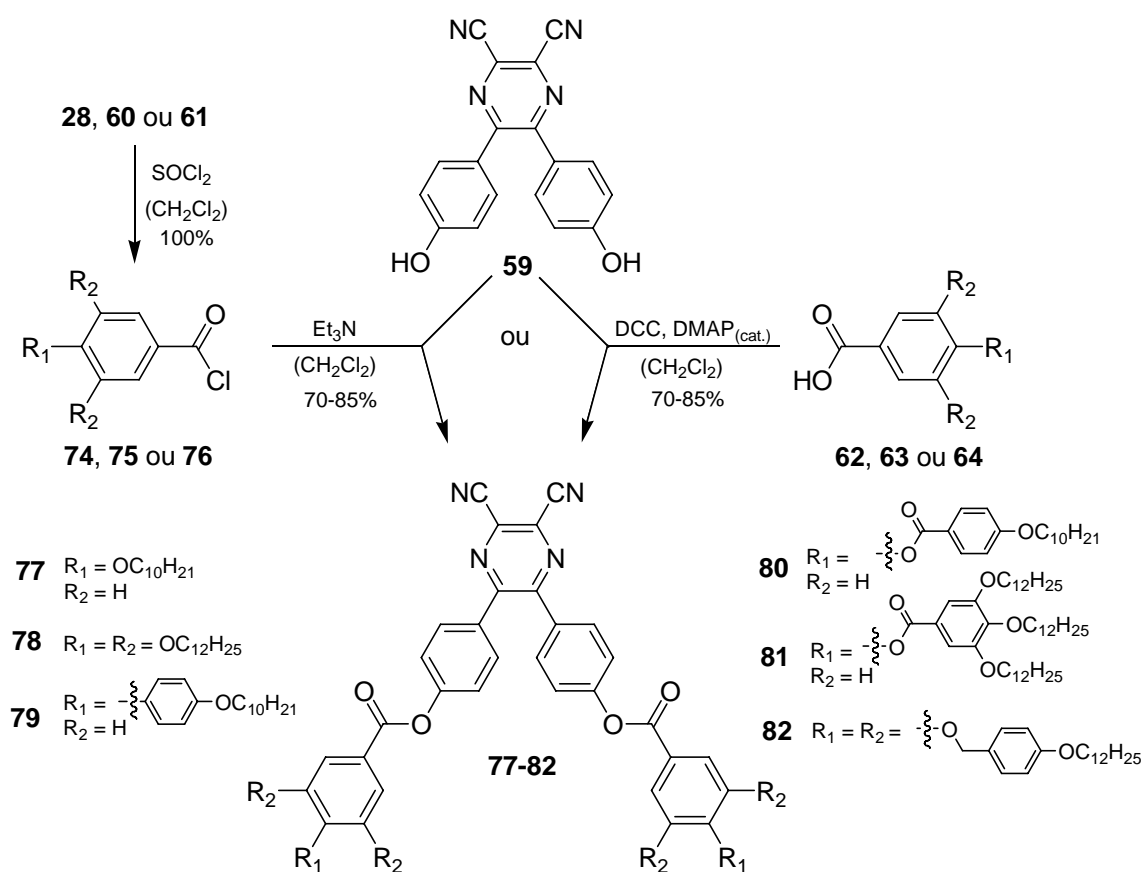


**Figura 53.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **64** em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz), e (a) região aromática ampliada.

Com os intermediários preparados e caracterizados partiu-se para a síntese dos compostos-alvo **77-82**, a qual foi realizada conforme Esquema 16, esterificação do difenol **59** contendo o heterociclo pirazina com os ácidos carboxílicos aromáticos preparados. Duas

abordagens foram usadas: para os ácidos carboxílicos **28**, **60** e **61**, foram primeiramente preparados os seus correspondentes cloretos de ácidos **74-76** via reação com  $\text{SOCl}_2$ , e então reação desses com difenol **59** levou aos compostos finais **77-79**; e para os ácidos **62-64** afim de se evitar clivagem de ligação éster ou benzil éter (no caso de **64**) pelo  $\text{SOCl}_2$ , foram reagidos diretamente via condição de esterificação com DCC e quantidade catalítica de DMAP fornecendo os compostos **80-82**. Os compostos finais foram obtidos entre 70 e 85% de rendimento (Vide seção experimental).

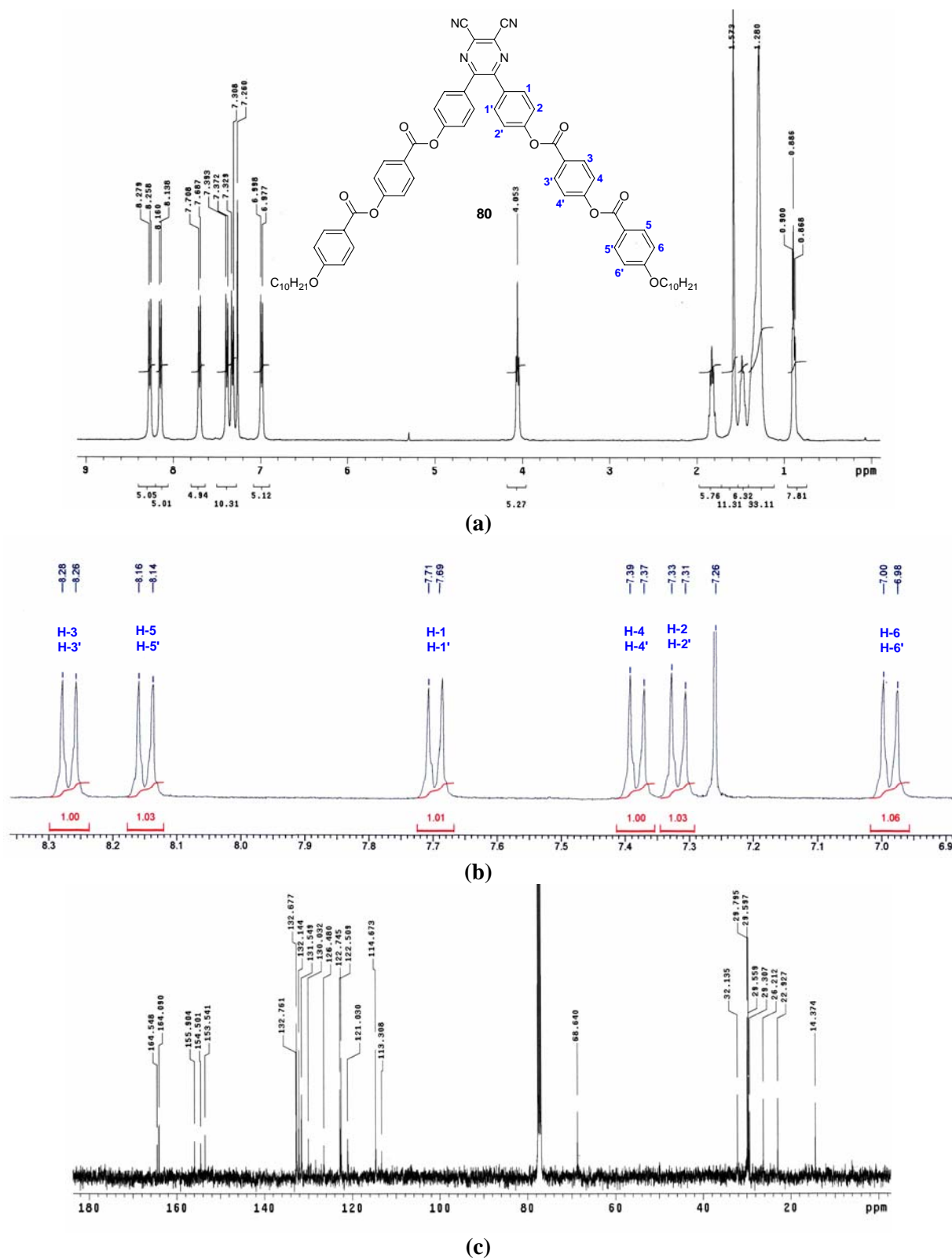
Esquema 16



Todos as estruturas químicas dos compostos finais foram inteiramente caracterizados por técnicas de IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , e análise elemental. Representativamente, espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do composto **80** são apresentados na Figura 54, bem como a atribuição dos sinais para os hidrogênios do sistema aromático (Figura 54b). Os sinais, áreas de integração e



constante de acoplamentos nos espectros dos demais compostos finais estão em plena concordância com suas estruturas propostas, e podem ser visualizados na seção experimental.



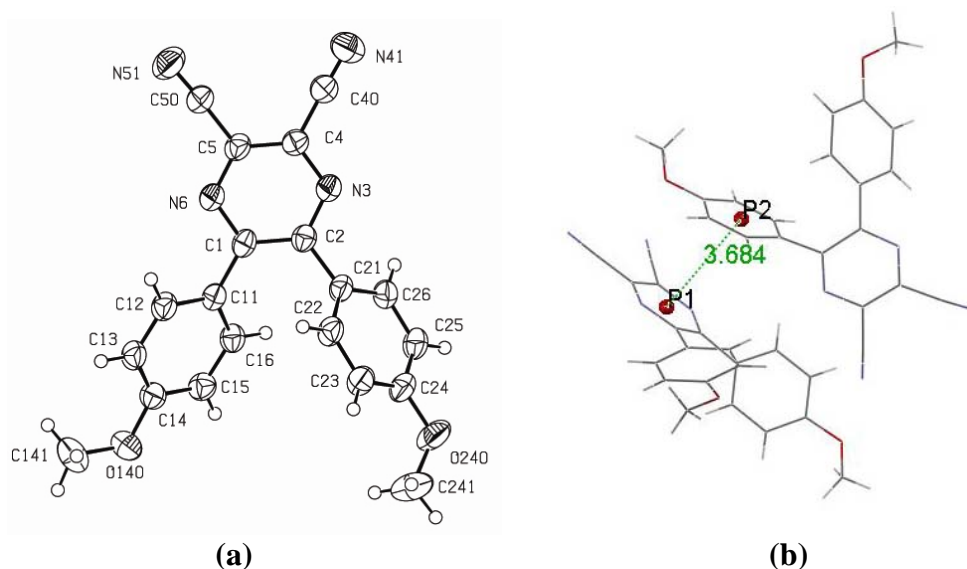
**Figura 54.** Espectros de RMN de (a)  $^1\text{H}$  (400 MHz) e (b) região aromática ampliada com atribuição dos sinais; e (c)  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) do composto **80** em  $\text{CDCl}_3$ .

Na parte ampliada do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **80**, mostrado na Figura 54b, foram observados os seis dubletos referentes aos três sistemas tipo AA'XX' presente na estrutura, cada um com área de integração referente a 4 hidrogênios e  $J$  de 8,4 Hz.

## 6.2. Estrutura de raio-X da unidade central

A partir da recristalização lenta em MeOH do composto **57**, foram obtidos monocristais amarelos adequados para análise de raios-X, o que foi feito para estabelecer a estrutura da unidade central presente em todas as moléculas-alvo. A estrutura cristalina do composto **57** e distâncias e ângulos de ligações selecionados são mostrados na Figura 55 e dados do cristal e refinamento da estrutura, na tabela 7.

Como mostrado na Figura 55a, os dois grupos 4-metoxifenil conectados às posições 5 e 6 da 2,3-dicianopirazina estão torcidos com relação um ao outro e não são coplanares com relação ao anel pirazina central. Os planos de ambos os anéis de 4-metoxifenil estão rotacionados com respeito ao plano do anel pirazínico por  $40,39(6)^\circ$  e  $48,36(5)^\circ$ , e com relação um ao outro por  $48,95(6)^\circ$ .



**Figura 55.** (a) Estrutura de raio-X do composto **57**, unidade central para moléculas-alvo. (b) Estrutura da interação de empilhamento- $\pi$  intermolecular entre os centróides P1 e P2, de 3,68 Å. Distâncias e ângulos de ligações selecionadas: C1-N6 1,341(2), C1-C2 1,434(3), C1-C11 1,475(3), C2-N3 1,335(3), C2-C21 1,480(3), N3-C4 1,345(3), C4-C5 1,386(3), C5-N6 1,341(3), C1-C2-N3  $120,76(19)^\circ$ , C2-N3-C4  $117,66(18)^\circ$ , N3-C4-C5  $121,6(2)^\circ$ , C4-C5-N6  $121,45(19)^\circ$ , C5-N6-C1  $117,99(18)^\circ$ , N6-C1-C2  $120,1(2)^\circ$ .

A não-planaridade desse composto é claramente devido ao impedimento estérico causado entre os dois hidrogênios C16-H e C22-H. Apesar da falta de coplanaridade, alguma conjugação  $\pi$  deve estar ocorrendo entre o anel pirazina e os anéis do 4-metoxifenil, evidenciado pelas distâncias de ligação de C1-C11 e C2-C21 (1,475(3) e 1,480(3) Å, respectivamente, as quais são ligeiramente menores que uma ligação  $\sigma$  C-C típica (1,53 Å). Isto está em concordância com estruturas semelhantes publicadas na literatura.<sup>113</sup> O empacotamento intermolecular foi também analisado (Figura 55b). Ele é baseado em forças de van der Waals e na presença de um estaqueamento  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis C21-C26 e C1-N6. A distância centróide-centróide entre eles é de 3,684 Å.

**Tabela 7.** Dados do cristal e refinamento da estrutura do composto **57**.

Fórmula empírica	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Massa molar	342,35
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Dimensões da célula unitária	a = 9,4978(10) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 7,3837(10) Å $\beta = 93,722(10)^\circ$ c = 24,664(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1726,0(3) Å <sup>3</sup>
Z, densidade calculada	4, 1,317 Mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de absorção	0,089 mm <sup>-1</sup>
F(000)	712
Tamanho do cristal	0,36 x 0,36 x 0,13 mm <sup>3</sup>
Faixa teta para coleta de dados	1,65 até 25,07°
Faixas índice	-11 ≤ h ≤ 11, -8 ≤ k ≤ 0, -29 ≤ l ≤ 0
Reflexões coletadas	3130
Reflexões independentes	3056 [R(int) = 0,0147]
Integralidade para teta	25,07°, 99,6%
Correção de absorção	Nenhuma
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	3056 / 0 / 237
Concordância sobre F <sup>2</sup>	1,032
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0422, wR2 = 0,1012
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0925, wR2 = 0,1207
Maior diferença pico e buraco	0.154 e -0.199 e.Å <sup>-3</sup>

### 6.3. Propriedades térmicas

As propriedades térmicas desses materiais foram estudadas a partir de análises de DSC, MOLP e TGA. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 8.

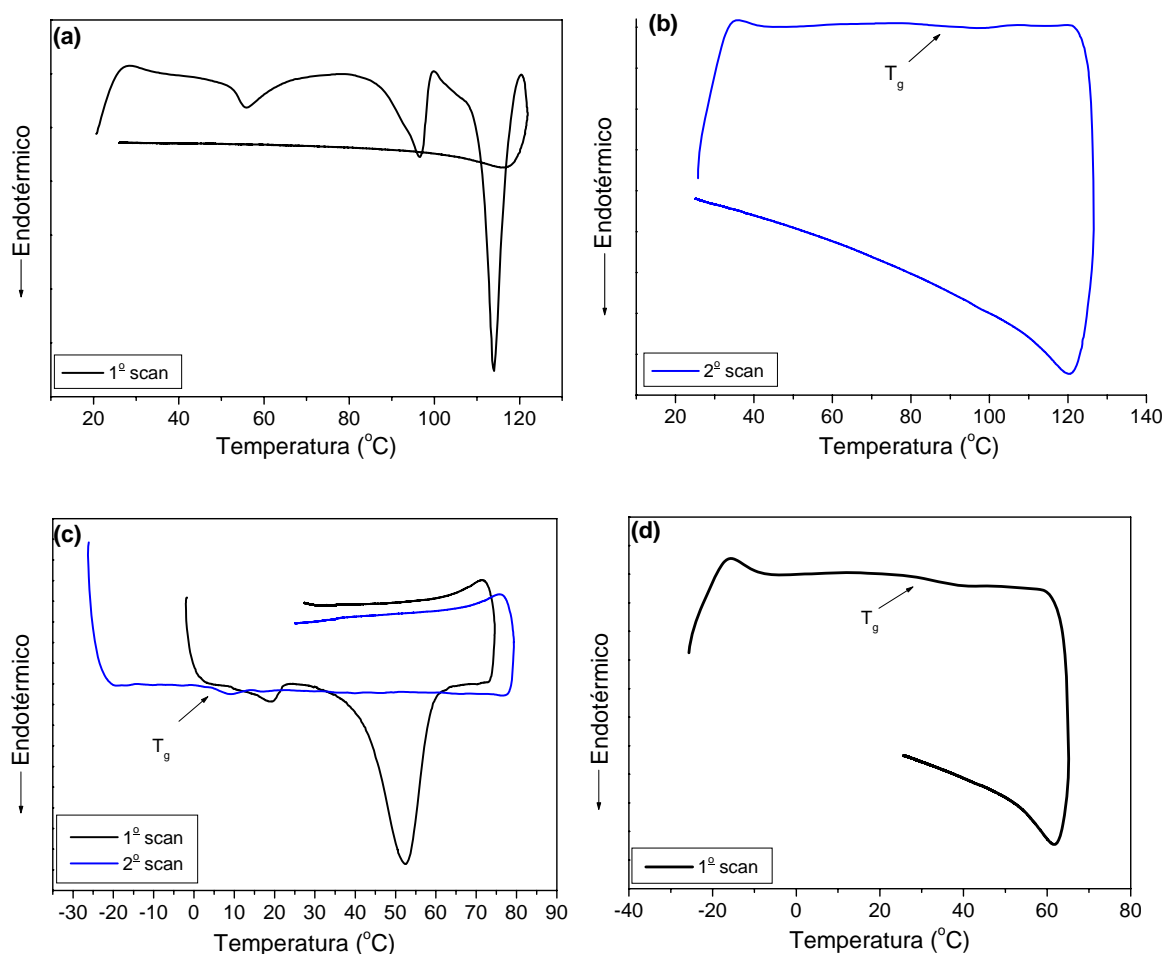
**Tabela 8.** Propriedades térmicas dos compostos finais **77-82**.

Compostos	Transições	T ( $\Delta H$ ) <sup>a</sup> aquec.	T ( $-\Delta H$ ) <sup>a</sup> resf.	T <sub>g</sub> <sup>a</sup>	T <sub>dec.</sub> <sup>b</sup>
<b>77</b>	Cr-Cr'	56 (8,13)	-	87	416
	Cr'-Cr''	97 (13,5)	-		
	Cr''-I	114 (37,3)	-		
<b>78</b>	Cr-Cr'	19 (2,62)	-	6,2	431
	Cr'-I	52 (40,1)	-		
<b>79</b> <sup>c</sup>	Cr-I	171 (38,1)	147 (36,2)	-	411
<b>80</b>	SCr-Cr	97 (-26,0)		-	425
	Cr-Cr'		100 (13,4)		
	Cr'-I	135 (61,2)	112 (16,1)		
<b>81</b>	g-I	-	-	32	434
<b>82</b>	Cr-I	93 (16,7)	76 (15,4)	-	295

<sup>a</sup> Determinado por DSC 10 °C/min. <sup>b</sup> Por TGA, *onset* de decomposição em nitrogênio 10°C/min. <sup>c</sup> MOLP mostra fase SmC monotrópica. Cr = fase cristal, SCr = fase semi-crystalina, I = líquido isotrópico, g = estado vítreo.

Os compostos finais **77-82** não são cristais líquidos, com uma pequena exceção disso, o composto **79**, contendo unidade bifenila, apresentou uma muito instável fase esméctica monotrópica apenas observada por microscopia óptica.

Os compostos **77**, **78** e **81** possuem uma propriedade bastante interessante: após a fusão do composto, resfriando-se, não há nenhuma cristalização do material, permanecendo assim em forma de filme transparente em um estado super-resfriado. Esses compostos apresentam temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) observadas no segundo aquecimento (Tabela 8). Os termogramas de DSC mostrados na Figura 56 para os compostos em questão facilitam a visualização desse fenômeno.

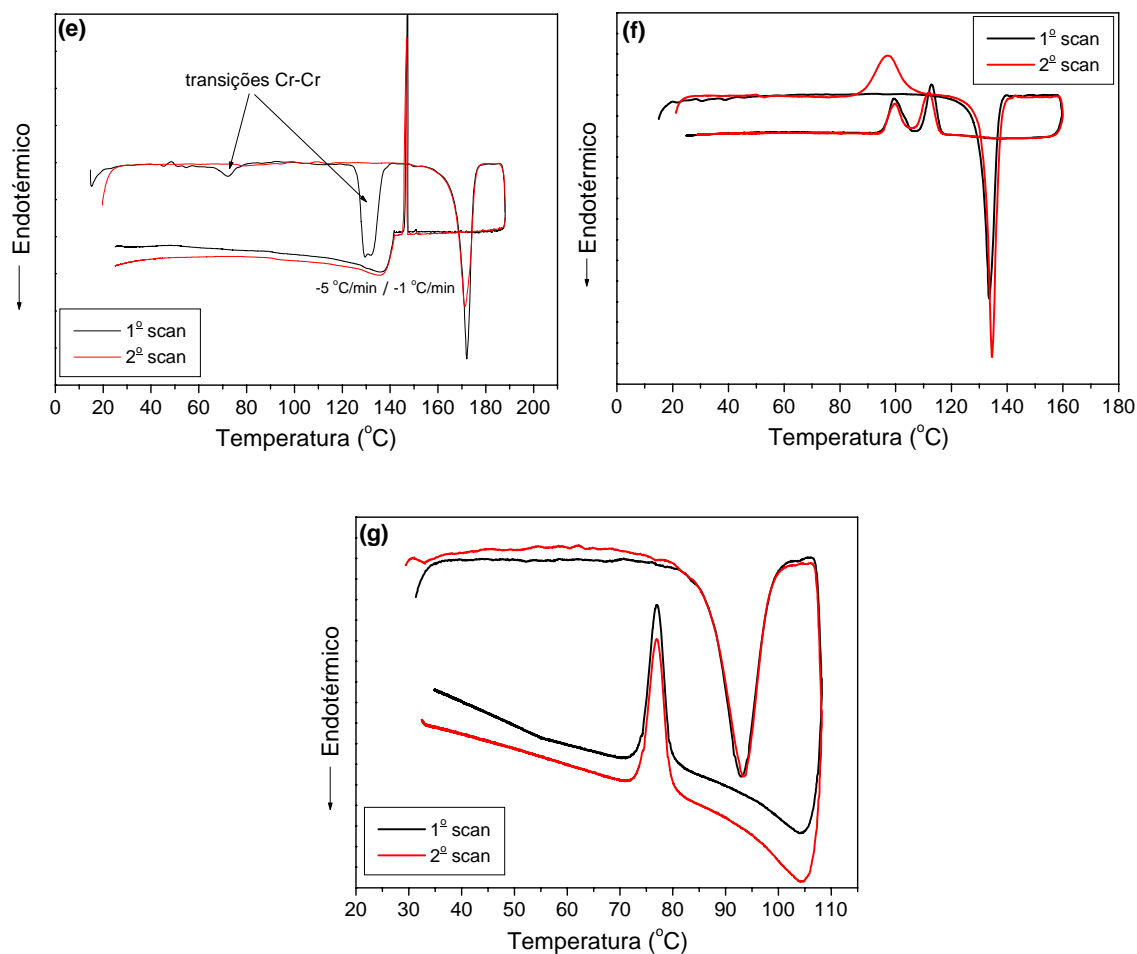


**Figura 56.** Termogramas de DSC obtidos para (a) 1º ciclo de aquecimento e resfriamento do composto **77**; (b) 2º ciclo de aquecimento e resfriamento do composto **77**; (c) 1º e 2º ciclos de aquecimento e resfriamento do composto **78**; e (d) ciclo de aquecimento e resfriamento do composto **81**.

Como é possível observar nos termogramas (a) e (b) apresentados acima, no aquecimento da amostra **77** existem duas transições cristal-cristal a 56 e 97 °C, e então o material funde a 114 °C para o fase líquido isotrópico. No resfriamento, nenhum sinal de cristalização foi detectado, e, por análises de MOLP, aquecendo-se a amostra entre duas lâminas de vidro foi possível constatar que o material após fundido não cristaliza mesmo após semanas de repouso à temperatura ambiente sobre a bancada. No termograma (c) do composto **78** se observa o mesmo perfil amorfo. O segundo ciclo de aquecimento foi iniciado a temperatura de -25 °C, e apenas uma  $T_g$  foi constatada a temperatura de 6,2 °C e nenhuma fusão, o que nos permite concluir que o material após primeira fusão não cristaliza mesmo à

temperaturas baixas. O composto **81** é uma cera que não possui ponto de fusão, exibindo apenas  $T_g$  a 32 °C (termograma (d)). Esse comportamento amorfo é explicado pela falta de planaridade no centro da molécula, comprovado por raio-X do intermediário **57**, essa torção no eixo central molecular faz com que o empacotamento cristalino seja dificultado. Consequentemente bons filmes transparentes podem ser obtidos a partir desses compostos, um dos requisitos importantes para aplicações tecnológicas.

Todavia, compostos **79**, **80** e **82** exibem uma cristalização parcial no resfriamento do líquido isotrópico (Figura 57). No resfriamento do composto **79** fundido, a fase caracterizada como SmC por sua textura sob o microscópio, surge logo abaixo desse ponto (note que essa fase foi só observada por MOLP) e subitamente ocorre a cristalização do material. Essa fase líquido-cristalina, mesmo que muito instável, é uma evidência para um certo grau de ordem no material, devido à possibilidade de empacotamento intermolecular por forças de van der Waals e também por  $\pi,\pi$ -*estaqueamento* os quais foram caracterizados anteriormente por análises de raio-X da unidade central (Seção 6.2). Composto **80** funde a 135 °C e, subsequente resfriamento leva a cristalização do material, visto no termograma (f) como dois picos de cristalização a 112 e 100 °C. Na verdade, observando-se as energias envolvidas nos processos ( $\Delta H_{\text{fusão}} \sim 60 \text{ KJ/mol}$  e  $\Delta H_{\text{cristal.}} \sim 29 \text{ KJ/mol}$ ), o que existe é uma parcial cristalização, ou seja, parte do material ainda permanece em um estado semi-cristalino. No segundo ciclo de aquecimento, a amostra começa a recrystalizar à temperatura de 97 °C e então funde novamente a 135 °C. O composto dendrítico **82** apresentou ciclos bem resolvidos de fusão e cristalização (termograma (g)), apesar de ter aparentemente um aspecto de cera imposto por seu grande volume molecular, esse material mostrou-se fisicamente bem cristalino. Essa tendência em cristalizar pode ser devido a grande massa molar desse composto, 2265 g/mol.



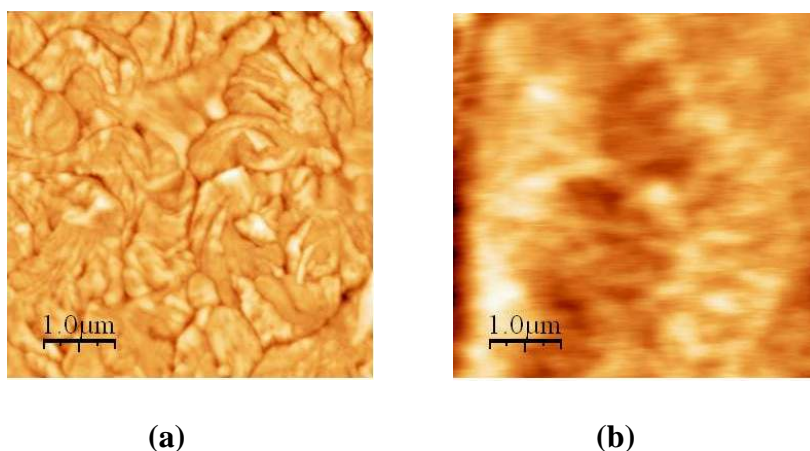
**Figura 57.** Termogramas de DSC obtidos para (e) 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> ciclo de aquecimento e resfriamento do composto **79**; (f) 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> ciclo de aquecimento e resfriamento do composto **80**; (g) 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> ciclos de aquecimento e resfriamento do composto **82**.

Todos os compostos finais em forma de V contendo o anel pirazina (compostos **77-82**) apresentaram boa estabilidade térmica, com temperaturas de decomposição tomadas por TGA na faixa de 410-430 °C, o que é muito bom para suas possíveis aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. Apenas composto **82**, apresentou uma menor estabilidade térmica com início de decomposição a 295 °C.

#### 6.4. Análise de AFM dos filmes finos

Filmes finos foram obtidos pela técnica de *spin-coating* a partir da solução das amostras em CHCl<sub>3</sub> e foram caracterizados por análise de microscopia de força atômica

(AFM). Imagens topográficas foram obtidas por AFM para as amostras mostrando diferentes estruturas superficiais para os compostos finais **80** e **81** (Figura 58). Ambos os filmes apresentaram deposição homogênea sobre o substrato de vidro, entretanto, a superfície do filme do composto **80** teve uma morfologia com *grain boundaries* típico de camadas bem cristalizadas, que foi consistente com a estrutura mais cristalina exibida por esse composto, também confirmado por DSC anteriormente. Por outro lado, a topografia do filme exibida pela amostra do composto **81**, foi bem similar àquelas obtidas de sistemas amorfos, ou seja, sem cristalização, em concordância pelas análises térmicas discutidas anteriormente. A partir das imagens de AFM a rugosidade superficial dos filmes foi obtida, a qual foi de 16 nm para o composto **80** e 7 nm para o composto **81**, indicando que o filme da amostra **81** é mais planar.



**Figura 58.** Imagens obtidas por AFM mostrando a morfologia superficial dos filmes obtidos de (a) **80** e (b) **81**.



### 6.5. Propriedades ópticas

Os resultados obtidos do estudo das propriedades ópticas dos compostos derivados do 2,3-dicianopirazina **57**, **59** e **77-82** estão dispostos na Tabela 9. Foram realizadas análises de espectroscopia de absorção e emissão em solução e também em filmes finos desses compostos.

**Tabela 9.** Propriedades ópticas dos derivados de 2,3-dicianopirazina.

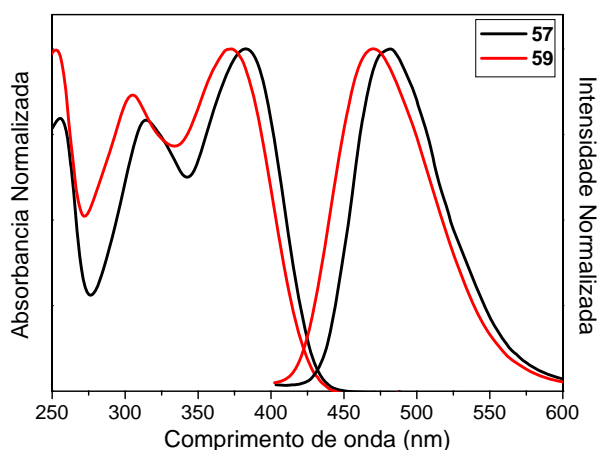
Comp.	$\lambda_{abs}^{max} / \text{nm}^a$ ( $\epsilon/10^4$ ) <sup>b</sup>	$\lambda_{em}^{max} / \text{nm}^{a, c}$	Stokes shift / nm <sup>a</sup>	$\Phi_F^d$	$\lambda_{abs}^{max} / \text{nm}^f$	$\lambda_{em}^{max} / \text{nm}^{f, c}$	Stokes shift / nm <sup>f</sup>	$E_g^{opt} / \text{eV}$
<b>57</b>	383 (2,4) 314 (1,9)	482	99	0,101	385 317	492	107	2,99
<b>59</b>	372 (2,3) 305 (2,0)	470	98	0,053	388 320	- <sup>g</sup>	-	2,92
<b>77</b>	350 (2,1) 268 (4,6)	444	94	0,008	372 255	430	58	3,14
<b>78</b>	348 (1,9) 283 (3,2)	437	89	0,003	342	512	174	3,30
<b>79</b>	359 <sup>e</sup> (2,5) 309 (5,9)	445	86	0,010	367 <sup>e</sup> 305	456	89	3,23
<b>80</b>	347 (2,0) 276 (7,2)	438	91	0,007	353 273	432	79	3,25
<b>81</b>	347 (2,5) 282 (6,1)	438	91	0,007	347 282	498	151	3,32
<b>82</b>	348 (2,4) 281 (5,1)	440	92	0,005	348 280	488	140	3,28

<sup>a</sup>  $10^{-5}$  M em  $\text{CHCl}_3$ . <sup>b</sup> Unidade =  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . <sup>c</sup> comprimento de onda de excitação foi usado o de máximo de absorção. <sup>d</sup> Rendimento quântico de fluorescência usando sulfato de quininda 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como padrão ( $\Phi_F=0,546$ ). <sup>e</sup> Ombro. <sup>f</sup> Em filme, fase sólida. <sup>g</sup> **59** não é fluorescente em fase sólida.

Nos espectros de UV de todos os compostos em solução diluída de  $\text{CHCl}_3$  observou-se dois máximos de absorção com comprimentos de onda ( $\lambda_{abs.max.}$ ) entre 270-310 nm e entre 350-380 nm. Os elevados valores dos coeficientes de absorptividade molar ( $\epsilon$ ) de ordem de grandeza de  $10^4$ , é evidência que, tanto a banda de absorção de menor quanto a de maior energia, são atribuídas às transições  $\pi-\pi^*$  nas moléculas. Esses compostos também exibiram uma banda de fluorescência em solução diluída de  $\text{CHCl}_3$  com comprimentos de onda de máxima emissão ( $\lambda_{em.max.}$ ) na região de 440-480 nm (luminescência azul), quando excitados

com fótons de  $\lambda_{\text{abs.max}}$ . Os deslocamentos de Stokes foram obtidos a partir da diferença dos comprimentos de onda máximos de emissão e absorção nos espectros, e ficaram em torno de 90 nm. Os rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi_F$ ) foram obtidos pelo mesmo método já empregado anteriormente,<sup>96</sup> relativos ao padrão sulfato de quinina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, solvente), e os baixos valores obtidos, principalmente os referentes aos compostos finais **77-82** variando de 0,3% a 1%, mostra que esses compostos são pobres fluoróforos em solução de  $\text{CHCl}_3$  (o próprio solvente pode ser o responsável pelos baixos valores obtidos). Ainda que isso não descarte suas possíveis aplicações tecnológicas.

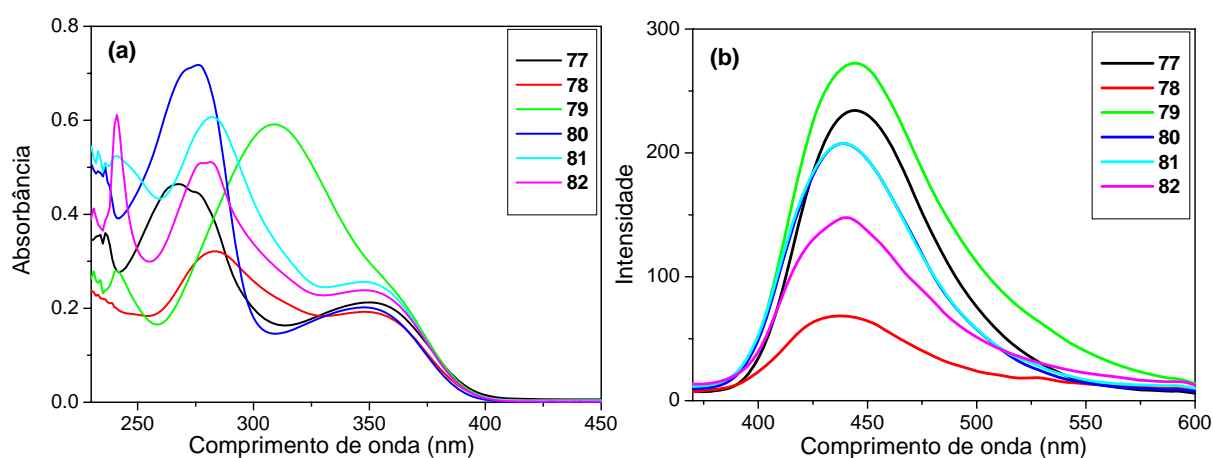
Os espectros de absorção e emissão dos intermediários **57** e **59** em solução são mostrados na Figura 59. Note que a presença de grupos fenólicos livres, no composto **59**, leva a um deslocamento hipsocrômico (*blue-shift*) de cerca de 10 nm em relação ao observado para o composto **57** *O*-protegido. Também é observado redução de pelo menos metade no rendimento quântico de emissão, explicado devido à supressão de fluorescência provocada pelos grupos hidroxilas livres.



**Figura 59.** Espectros normalizados de UV (esquerda) e fluorescência (direita) dos compostos intermediários **57** e **59** em  $\text{CHCl}_3$ .

Os compostos finais **77-82** apresentaram um perfil similar em suas curvas de absorção e emissão em solução, mostrados na Figura 60, só que ao contrário do obtido para os

compostos intermediários **57** e **59**, as bandas de menor energia referentes ao anel 2,3-dicianopirazina foram de menor intensidade do que a mais energética, inclusive aparecendo como um ombro, no caso do composto **79**. Isso é explicado pela adição dos diferentes sistemas aromáticos à absortividade molar da banda de maior energia (banda K dos anéis aromáticos). Note que as absortividades molares nos intermediários e moléculas finais se mantém praticamente constante na banda de menor energia.

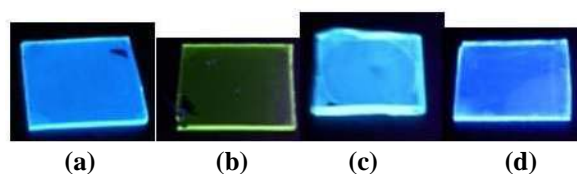


**Figura 60.** Espectros de (a) UV e (b) fluorescência dos compostos finais **77-82** em CHCl<sub>3</sub>.

Os espectros de fluorescência em solução dos compostos **77-82** (Figura 60b) mostraram um perfil praticamente idêntico com uma única banda de emissão em torno de 440 nm. Embora o composto **79** tenha exibido um maior deslocamento batocrômico (*red-shift*) em sua banda de absorção de mais baixa energia, comparado com as dos outros compostos finais devido a maior conjugação do anel bifenila, isso não apresentou nenhum efeito no deslocamento de Stokes.

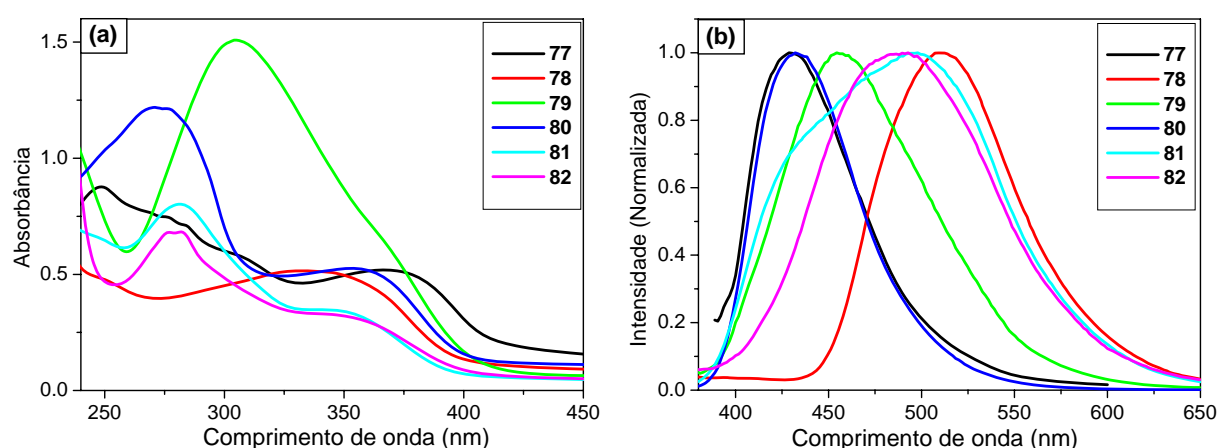
Como foi observado no estudo das propriedades térmicas que tais compostos finais apresentavam tendência de formar filmes estáveis sem cristalizar, filmes foram preparados sobre lâminas de quartzo e/ou vidro através de técnica de *spin-coating*. Sob luz UV de

comprimento de onda 350 nm, foi possível ver forte fluorescência desses filmes, como visto na Figura 61.



**Figura 61.** Fotografias mostrando a fluorescência dos filmes sob luz UV ( $\lambda = 360$  nm) dos compostos (a) 77; (b) 78; (c) 79; (d) 80.

Interessantemente, a luminescência desses compostos variou de azul a verde. Assim, foram medidos os espectros de absorção no UV e fluorescência dos compostos no estado sólido na forma de filme (Figura 62).

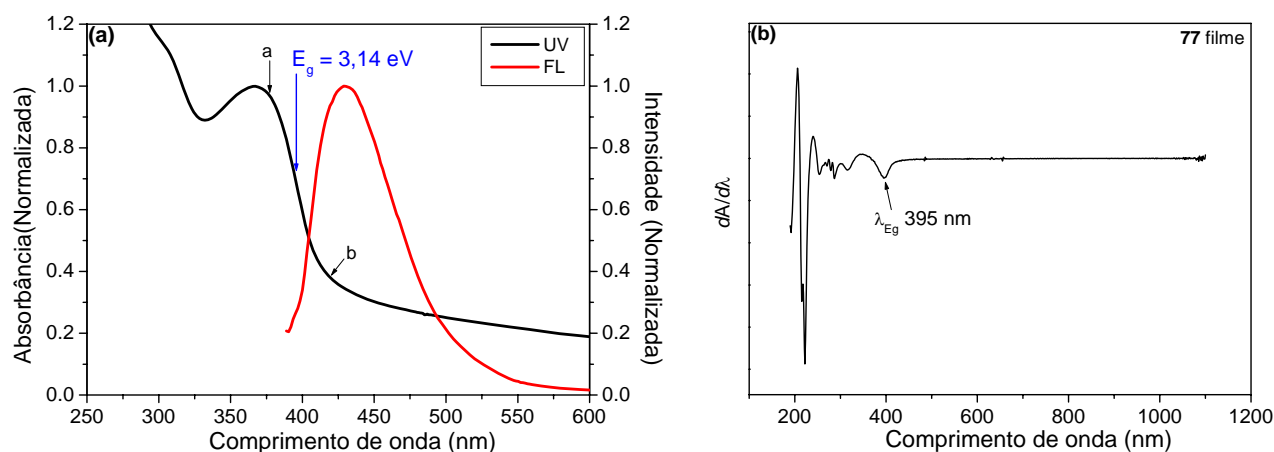


**Figura 62.** Espectros de (a) UV e (b) fluorescência dos compostos finais 77-82 em fase sólida (filmes finos).

Nos espectros de UV, a banda de menor energia referente ao anel dicianopirazina, observada em solução, também foi observada na fase sólida. Entretanto, essas bandas são um pouco deslocadas batocromicamente para a maioria dos compostos, tal como em 77, 79 e 80, com aumento de 22, 8 e 6 nm, respectivamente, comparado com as correspondentes bandas em solução. Isto pode estar ocorrendo devido a um leve aumento na planaridade das moléculas no estado sólido, o que leva a um aumento na conjugação. Por outro lado,

composto **78** exibiu um deslocamento hipsocrômico de 6 nm na banda de menor energia no estado sólido, comparado com a de solução. E os compostos **81** e **82** não mostraram mudanças significantes nos espectros de UV em solução e fase sólida.

Devido ao acoplamento elétron-fonon (deslocamento de Stokes), a energia do *band gap* ( $E_g$ ) é geralmente determinada a partir dos espectros de absorção obtidos em fase sólida pela equação  $E_g = hc/\lambda_{Eg}$ , onde  $h$  é a constante de Planck ( $4,135 \times 10^{-15}$  eV.s),  $c$  é a velocidade da luz ( $3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>) e  $\lambda_{Eg}$  é o comprimento de onda do *band gap* (m). Para isso, foi empregado método descrito por Joshi e col.<sup>114</sup> Como mostrado na Figura 63(a), pode-se tomar o valor de comprimento de onda do  $E_g$  no ponto intermediário ao ponto *a* onde a banda inicia queda e ao ponto *b* onde a curva inicia a ascendência. Isso é mais facilmente obtido através da derivada da curva de absorção (Ex: Figura 63b para o composto **77**). Isso foi aplicado para todos os compostos finais, obtendo-se os valores de  $E_g$  entre 3,14 e 3,38 eV para os compostos finais (Tabela 9).



**Figura 63.** Espectros de (a) UV e fluorescência do composto **77** em fase sólida indicando a  $E_g$  (b) derivada da curva de absorção do composto **77** indicando o  $\lambda_{Eg}$ .

Os espectros de fluorescência (Figura 62b) dos compostos em filme sólido mostraram o que já havia sido observado quando irradiados por luz UV (Figura 61). Os filmes formados pelos compostos **77**, **79** e **80** exibiram uma forte fluorescência azul. O composto **79**, contendo

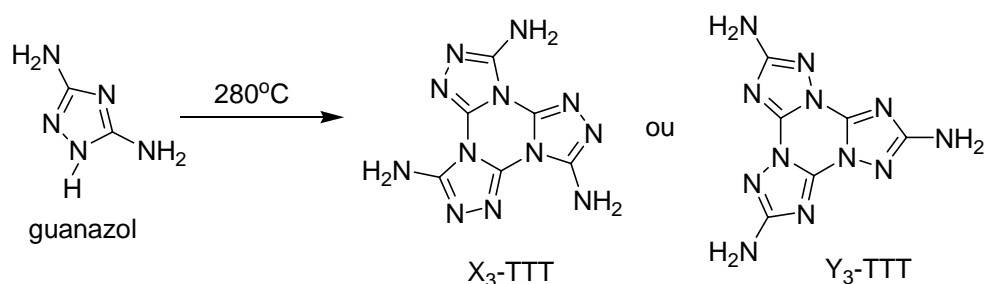
a unidade bifenila, apresentou deslocamento batocrômico (*red-shift*) de 11 nm, enquanto os compostos **77** e **80** exibiram deslocamento hipsocrômico (*blue-shift*, 14 e 6 nm respectivamente) comparando-se com suas respectivas emissões em solução. Contudo, os compostos **78**, **81** e **82**, contendo um número maior de cadeias alifáticas e, por isso, mais volumosas, mostraram picos máximos de fluorescência fortemente deslocados batocromicamente, de 50 a 75 nm (*red-shift*) comparado ao observado em solução, com elevados valores de deslocamento de Stokes (174, 151, e 140 nm respectivamente), e um grande alargamento observado em suas respectivas bandas de emissão. Esses compostos exibem portanto fluorescência verde. Obviamente, por se tratarem de moléculas mais volumosas, os compostos **78**, **81** e **82** empacotam-se no filme de forma diferente daquelas com apenas uma cadeia alifática em cada braço terminal (**77**, **79** e **80**) e, por isso, possuem comportamento óptico distintos. Essa diferença na propriedade de fluorescência está em concordância com as observações da rugosidade dos filmes através de AFM (Seção 6.4).

## 7. Tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazinas (TTTs): Um novo centro para cristais líquidos discóticos

### 7.1. Síntese e caracterização

Na última década tem crescido o interesse na síntese e caracterização de compostos liquido-cristalinos semicondutores contendo unidades de 1,3,5-triazina,<sup>115</sup> principalmente em sistemas discóticos, onde a afinidade eletrônica do anel central pode levar a dutos condutores de elétrons unidimensionais. No início do século 20 o primeiro composto contendo heterociclo tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina (TTT) foi preparado pelo aquecimento 3,5-diamino-1,2,4-triazol (guanazol) (Esquema 17).<sup>116</sup> No entanto, como visto no esquema 17, existe a possibilidade de formação de dois isômeros, e a confirmação da forma isomérica do anel triazolo (X<sub>3</sub>-TTT) só se deu em 1953 baseada em estudos de sua propriedade química.<sup>117</sup>

Esquema 17

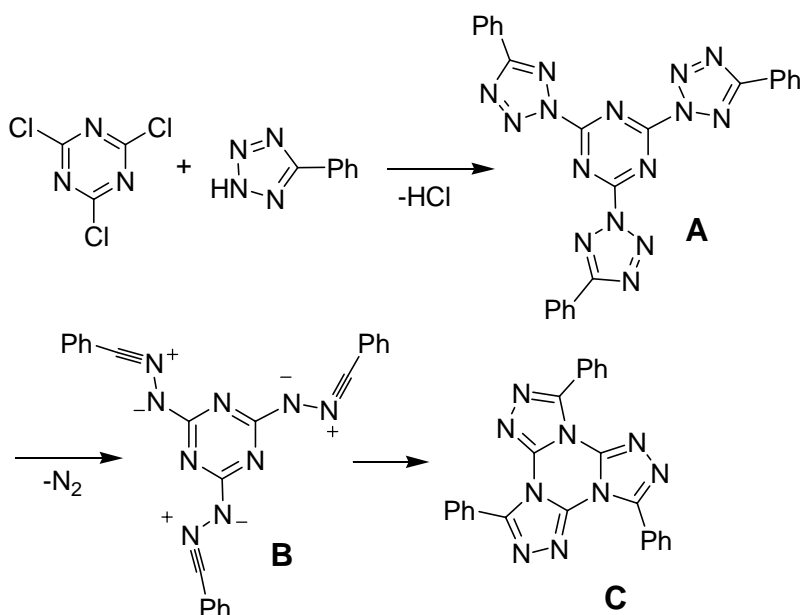


Mais tarde Huisgen reagindo o feniltetrazol com cloreto cianúrico em tolueno obteve o trifenilsubstituído TTTs (C) (Esquema 18).<sup>118</sup> O mecanismo de reação envolve primeiro o ataque do anel tetrazólico sobre o cloreto cianúrico com eliminação de HCl fornecendo a espécie **A**, que rapidamente sofre termólise do anel com eliminação de N<sub>2</sub> gerando a iminonitrila **B** que cicliza para gerar o heterociclo TTT **C**.

Embora compostos contendo esse heterociclo possam ser bons candidatos para emprego em materiais funcionais discóticos com luminescência e capacidade transportadora de carga, isso não foi ainda explorado. O trifenil substituído TTT(C) e o piroguanazol (X<sub>3</sub>-TTT) são os únicos compostos conhecidos contendo esse heterociclo até o presente. Assim, as

moléculas-alvo foram projetadas de maneira a possuir o centro TTT e cadeias alifáticas terminais longas para gerar mesomorfismo colunar e/ou filmes estáveis pensando em aplicações eletro-ópticas.

Esquema 18

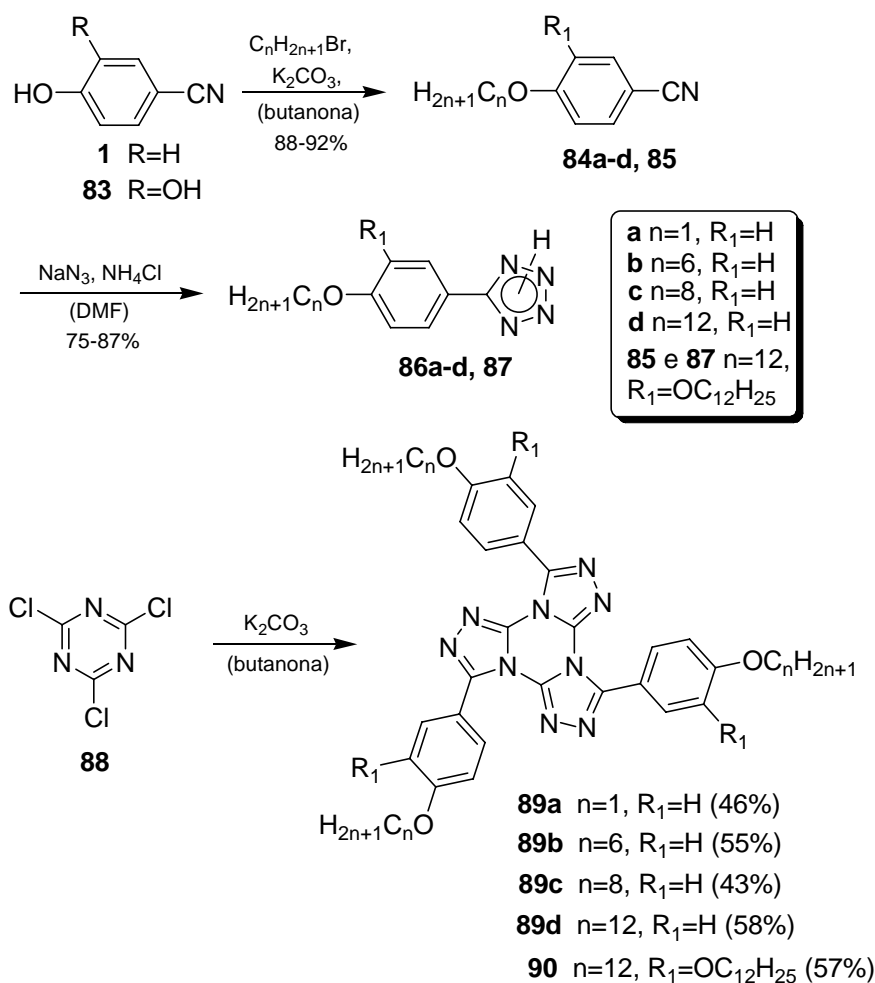


A rota sintética empregada para obtenção das moléculas-alvo **89a-d** e **90**, é apresentada no Esquema 19. Primeiramente foram sintetizados os ariltetrazois a partir das respectivas arilnitrilas usando a técnica descrita na seção 4.1. No caso dos derivados 4-alcoxifeniltetrazois **86b-d** foram utilizados diferentes tamanhos de cadeias longas alifáticas (6, 8 e 12 átomos de C) para uma avaliação da dependência do comprimento da cadeia nas propriedades térmicas. Também procurou-se sintetizar o ariltetrazol com apenas um grupo metoxila **86a**, para melhorar a propriedade cristalina, apropriado para a obtenção de monocristal e caracterização da estrutura desse heterociclo por difração de raios-X.

Para aumentar a chance de mesomorfismo colunar com esse sistema seriam necessárias pelo menos seis cadeias terminais ao redor do centro, para tanto, o ariltetrazol **87** com duas cadeias alifáticas de 12 átomos de C foi sintetizado a partir do comercialmente disponível 3,4-dihidroxibenzonitrila (**83**) em 2 etapas: *O*-alquilação e reação de formação do anel tetrazol com NaN<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>Cl em DMF. O tetrazol **87** obtido exibiu a particularidade de ser

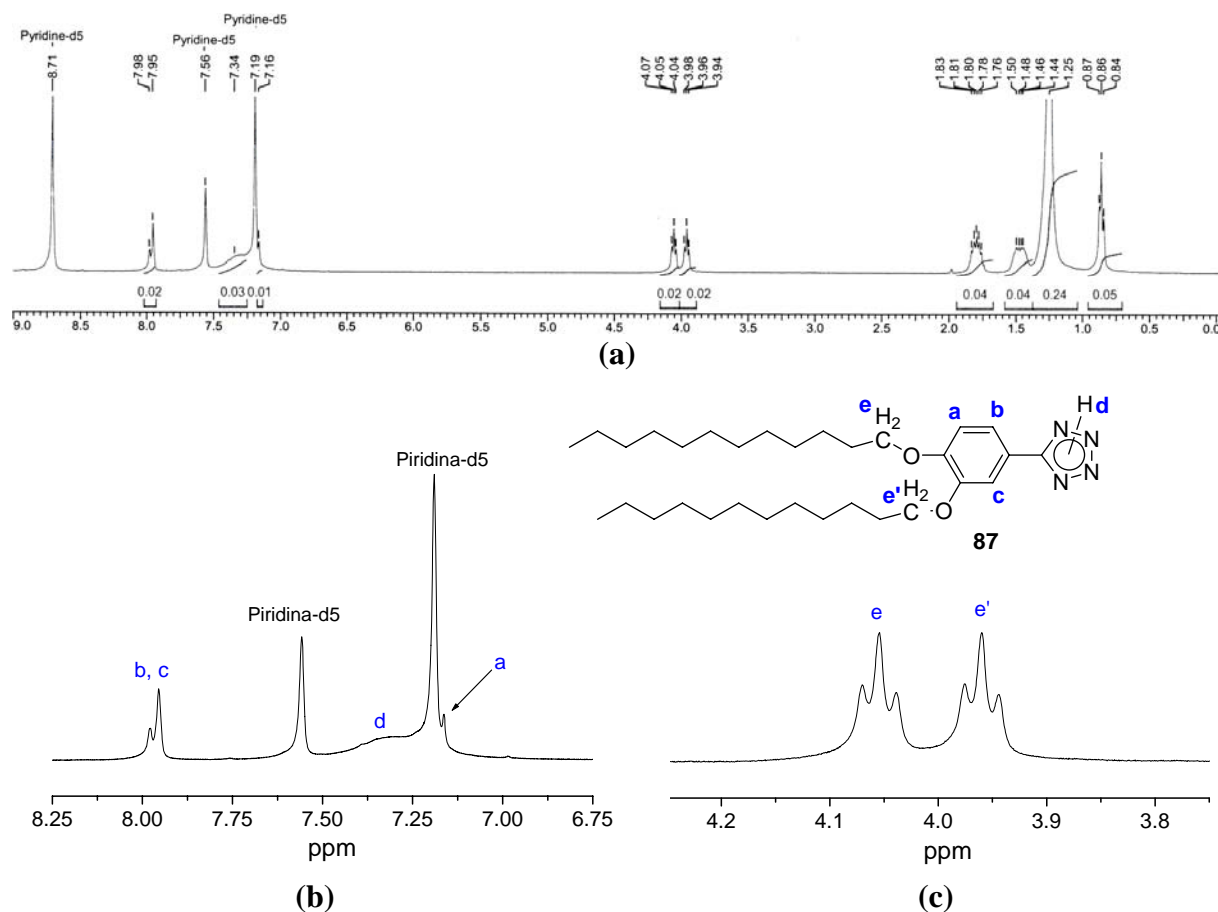


## Esquema 19



bastante insolúvel em diversos solventes orgânicos. Sua estrutura química foi caracterizada pela evidência de anel aromático no espectro de IV, com uma banda larga na região de 2400-2800 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento do anel tetrazol. Devido à sua baixa solubilidade, sua caracterização por RMN de <sup>1</sup>H foi apenas possível em piridina-d<sub>5</sub> (Figura 64a). No entanto, tetrazol **87** forma uma forte emulsão quando dissolvido em piridina, devido reação instantânea entre o tetrazol (ácido) e a piridina (base). Após algum tempo em repouso, percebe-se a formação de um gel, birrefringente sob MOLP, que pode ser considerada uma fase liquido-cristalina liotrópica. Devido a isso, os sinais da parte aromática no espectro de RMN de <sup>1</sup>H são largos e, um deles está parcialmente encoberto pelo sinal do solvente (Figura 64b). No entanto, a evidência da estrutura molecular mais característica no espectro ficou na

região de 3,9 a 4,1 ppm, onde aparecem os sinais limpos de dois tripletos referente às metilenas das duas cadeias alifáticas não equivalentes (ampliado na Figura 64c).

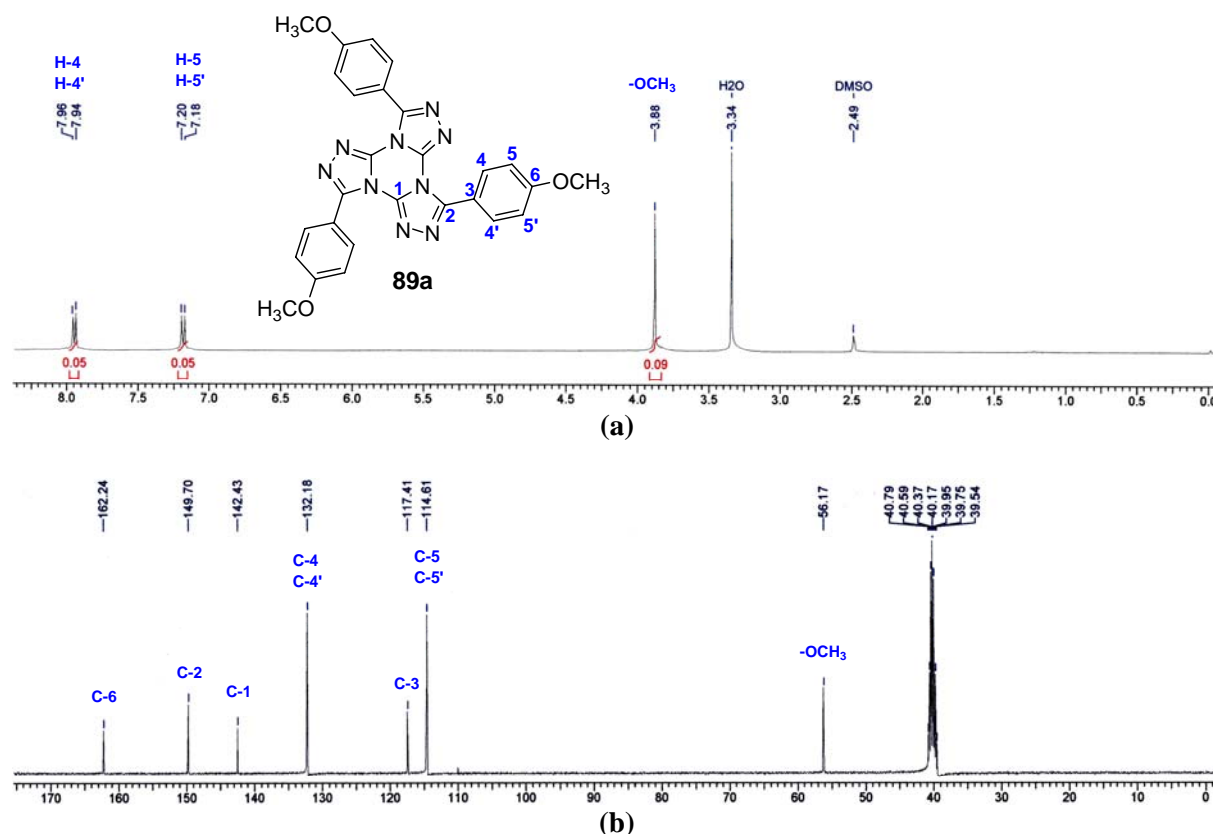


**Figura 64.** (a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ariltetrazol 87 em piridina- $\text{d}_5$  (400 MHz); (b) sua parte aromática ampliada e (c) ampliação na região de 3,7 a 4,2 ppm junto com atribuições dos sinais.

A última etapa para todos os compostos finais consistiu na reação dos respectivos ariltetrazois com cloreto cianúrico (**88**). Primeiramente foi tentado via condições de Huisgen (refluxo em tolueno), mas esse método mostrou-se ineficaz para isolamento do produto, uma vez que não foi possível separá-lo das demais impurezas também dissolvidas no tolueno. Assim, foi tentado uma abordagem diferente, na qual usou-se a base  $\text{K}_2\text{CO}_3$  em butanona, pensando-se na remoção do  $\text{HCl}$  que é gerado no primeiro estágio da reação. Esse método é o mesmo empregado para *N*-alquilação de tetrazois.<sup>119</sup> Dessa forma os compostos finais **89a-d** e **90** foram obtidos em rendimentos de 43 a 58%.

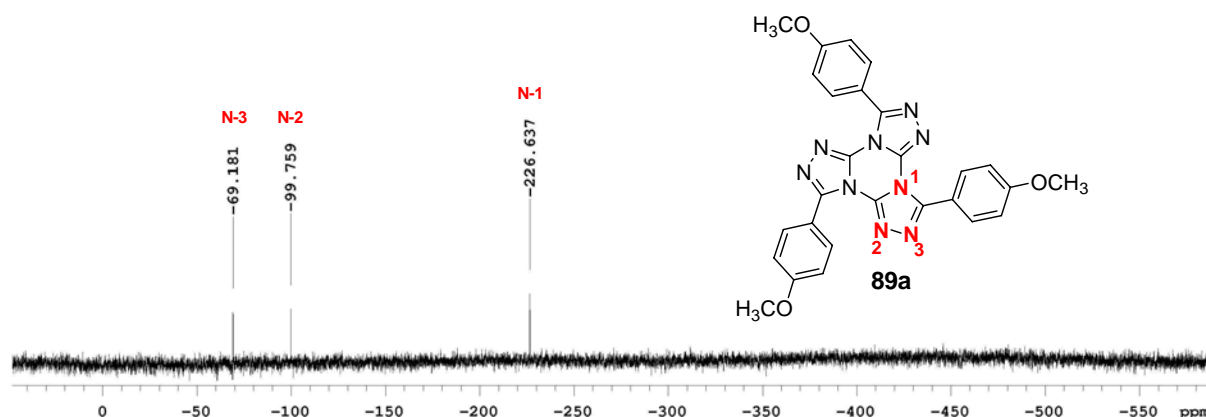
A caracterização da estrutura química dos compostos finais e confirmação da estrutura de TTT foi realizada por meios de IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e análise elementar, incluindo RMN de  $^{15}\text{N}$  e raios-X do composto **89a**. Para todos foi também realizado ainda espectrometria de massas de alta resolução e os valores obtidos de íon molecular protonado foram bastante precisos com relação aos calculados. Cálculos teóricos foram realizados para um estudo mais aprofundado sobre a aromaticidade, energia e conformações exibidas por essas estruturas, usando como modelo a molécula mais simples sintetizada **89a**.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do composto **89a** em DMSO- $d_6$ , apresentados na Figura 65, estão em plena concordância com a estrutura de tripla simetria da molécula. O RMN de  $^1\text{H}$  mostrou um conjunto de dois dubletos de  $J = 8,6$  Hz centrados em 7,95 e 7,19 ppm com área relativa a seis hidrogênios, presentes nos anéis fenílicos ligados ao centro TTT, e no espectro de  $^{13}\text{C}$ , seis diferentes carbonos aromáticos foram encontrados, atribuídos na figura 65b, onde destacaram-se os sinais em 149,7 e 142,4 ppm referentes ao sistema TTT.



**Figura 65.** Espectros de RMN de (a)  $^1\text{H}$  (400 MHz) e (b) de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) do composto **89a** em DMSO- $d_6$  e respectivas atribuições dos sinais.

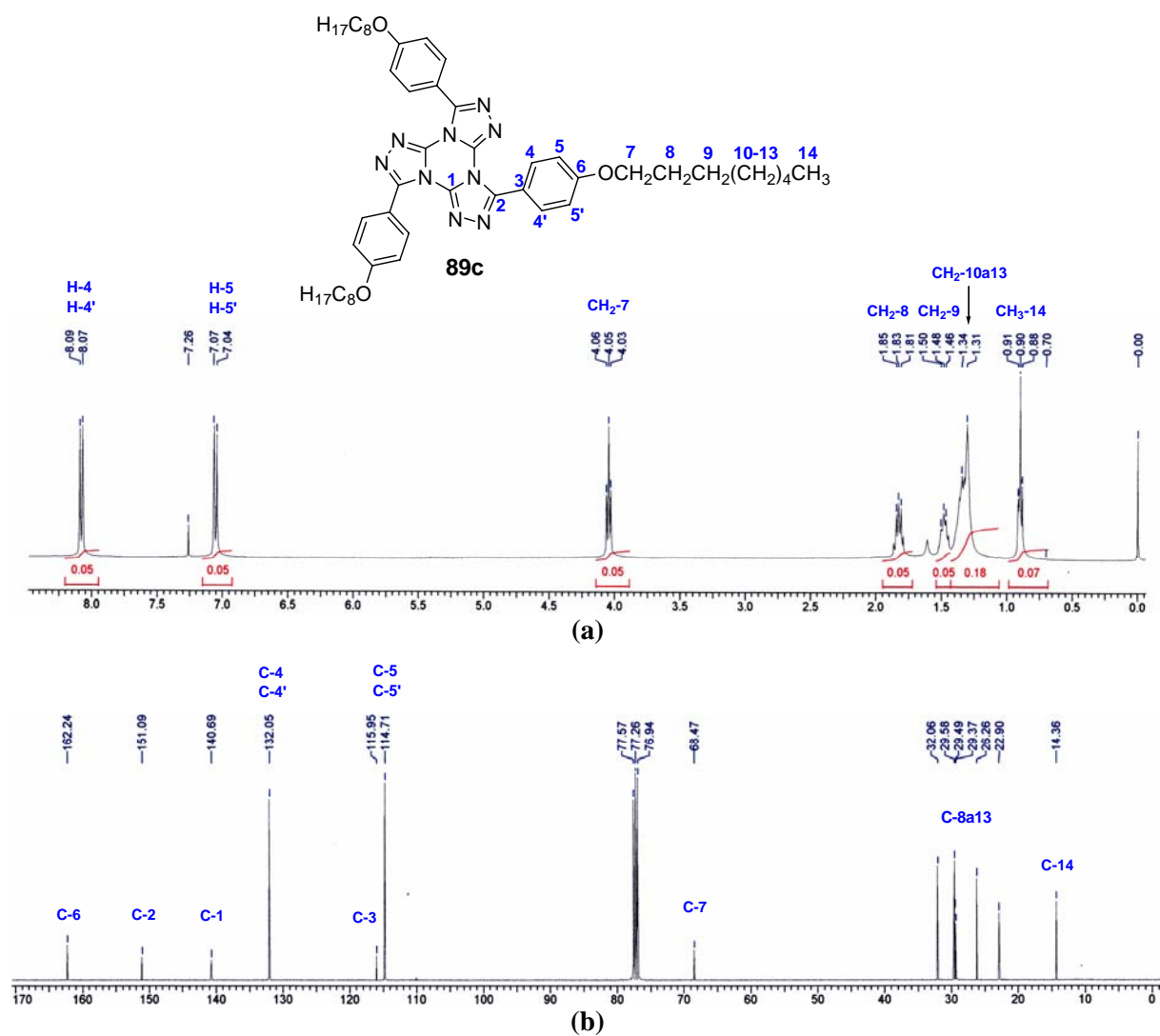
O espectro de RMN de  $^{15}\text{N}$  foi obtido para o composto **89a** em DMSO- $d_6$ , confirmando a presença dos 3 nitrogênios quimicamente diferentes na estrutura (Figura 66). Os sinais aparecem em região negativa em -226,6, -99,8 e -69,2 ppm, e foram atribuídos de acordo com os valores aproximados obtidos a partir de cálculos computacionais (vide seção 7.2).



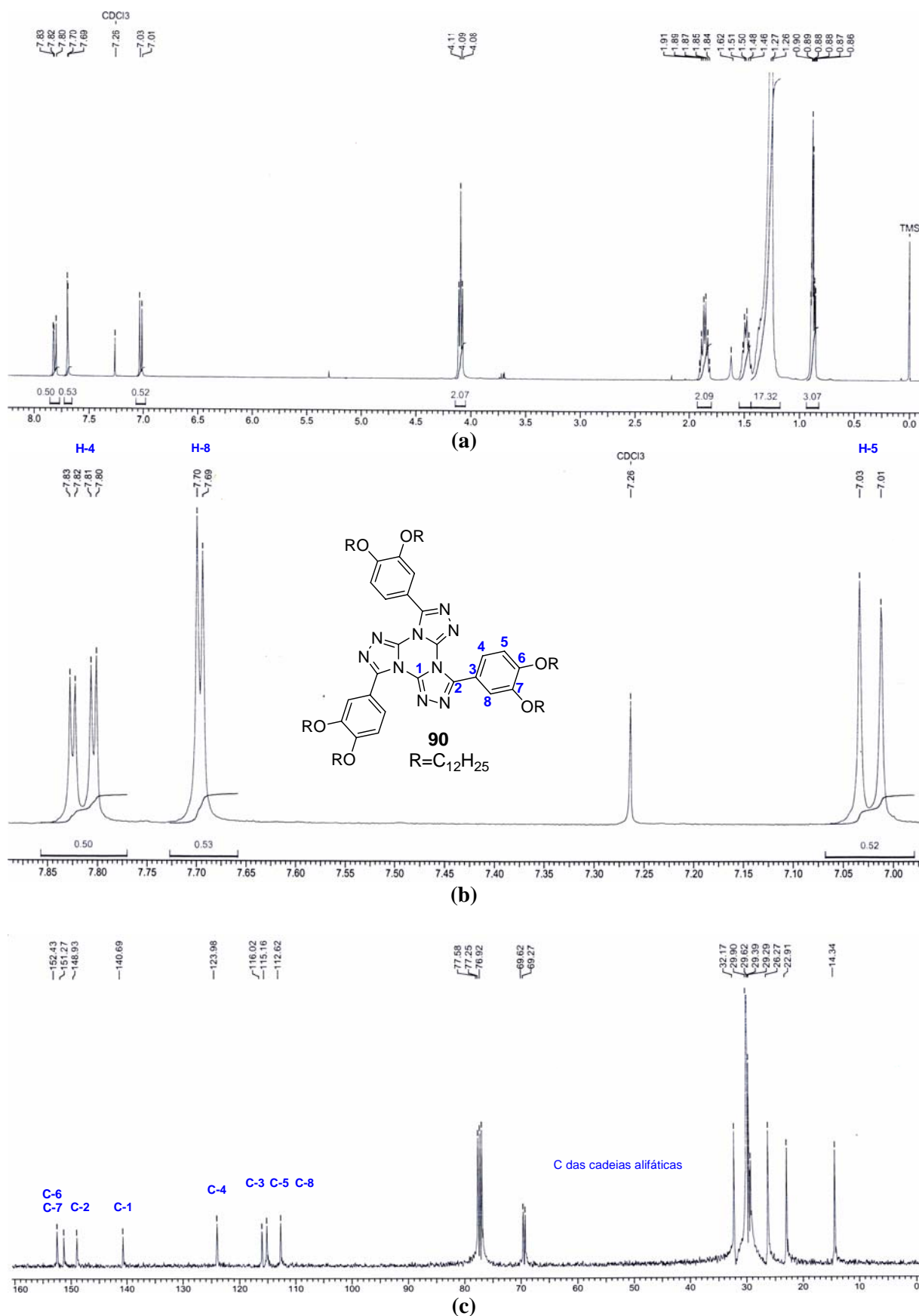
**Figura 66.** Espectro de RMN de  $^{15}\text{N}$  (400 MHz) do composto **89a** em DMSO- $d_6$  (padrão externo nitrometano) e respectivas atribuições dos sinais.

Para os compostos similares ao **89a**, contendo apenas uma cadeia longa alifática com 6, 8 e 12 átomos de carbono, compostos **89b**, **c** e **d** respectivamente, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em  $\text{CDCl}_3$ , e mostraram um perfil bastante similar ao apresentado pelo composto **89a** (Ex. Figura 67). O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **90** em  $\text{CDCl}_3$ , o qual contém seis cadeias alifáticas terminais, é mostrado na Figura 68a. Foi observado a presença do conjunto de três sinais aromáticos (área de integração de cada sinal igual a 3 hidrogênios e constantes de acoplamento *orto* de 8,5 Hz e *meta* de 2,1 Hz), ampliados na Figura 68b, referentes aos 3 diferentes tipos de hidrogênios no anel 3,4-di-substituído, caracterizando esse composto de tripla simetria. Também o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  está em concordância com sua estrutura, exibindo os 8 sinais entre 112 e 152 ppm referentes aos 8 diferentes carbonos presentes na molécula, além de mostrar claramente o desdobramento do sinal em 69

ppm relativo à metileno de cada uma das cadeias alifáticas ligadas aos oxigênios nas posições 3,4 (Figura 68c).



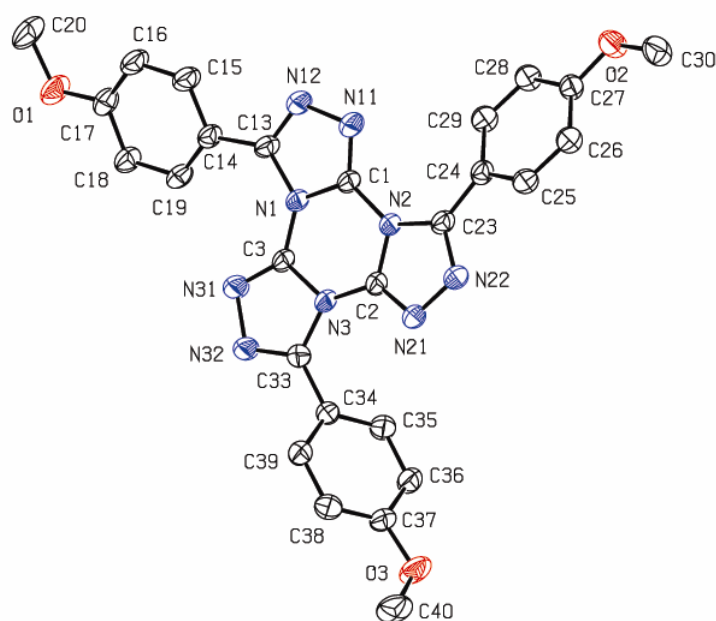
**Figura 67.** Espectros de RMN de **(a)**  $^1\text{H}$  (400 MHz) e **(b)** de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) do composto **89c** em  $\text{CDCl}_3$  e respectivas atribuições dos sinais.



**Figura 68.** Espectros de RMN de (a)  $^1\text{H}$  (400 MHz) e (b) sua região aromática ampliada; e (c) de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) do composto **90** em  $\text{CDCl}_3$ .

## 7.2. Estrutura cristalina do composto **89a**, estudos conformacionais e deslocamentos químicos

A partir da recristalização lenta de **89a** em MeOH foram obtidos monocristais que foram analisados por difratometria de raios-X. A estrutura cristalina é mostrada na Figura 69 e os dados do cristal e refinamento da estrutura, na Tabela 10. A estrutura molecular do composto confirma a forma isomérica do anel triazol ( $X_3$ -TTT) e, conseqüentemente, comprova a estrutura do heterociclo proposta anteriormente por Huisgen.



**Figura 69.** Estrutura de raio-X do composto **89a**.

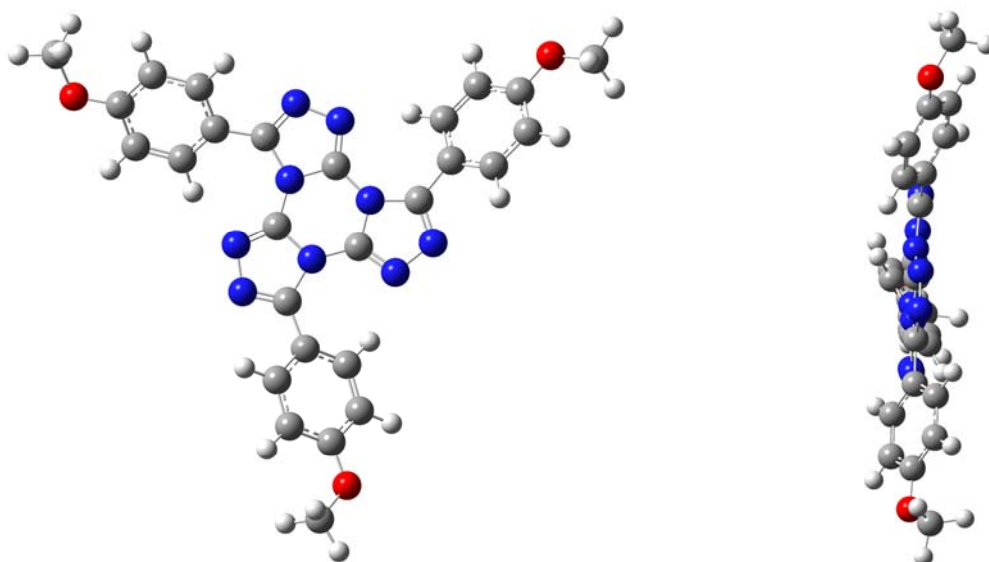
**Tabela 10.** Dados do cristal e refinamento de estrutura para composto **89a**.

Fórmula empírica	$C_{27} H_{21} N_9 O_3$	
Massa molar	519,53	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0,71069 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensões da célula unitária	$a = 6,418(3) \text{ Å}$ $b = 12,867(2) \text{ Å}$ $c = 14,500(9) \text{ Å}$	$\alpha = 80,73(2)^\circ$ $\beta = 86,34(5)^\circ$ $\gamma = 89,67(3)^\circ$
Volume	$1179,4(9) \text{ Å}^3$	
Z / densidade calculada	2 / 1,463 Mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de absorção	0,101 mm <sup>-1</sup>	

F(000)	540
Tamanho do cristal	0,50 x 0,30 x 0,13 mm <sup>3</sup>
Faixa teta para coleta de dados	1,43 até 25,07°
Faixas índice	-7<=h<=7, -15<=k<=15, -17<=l<=0
Reflexões coletadas	4375
Reflexões independentes	4194 [R(int) = 0,0462]
Correção de absorção	Nenhuma
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	4194 / 0 / 353
Concordância sobre F <sup>2</sup>	1,026
Índices finais R [I>2sigma(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0642, wR <sub>2</sub> = 0,1577
Índices R (todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0,1102, wR <sub>2</sub> = 0,1834
Coeficiente de extinção	0,022(5)
Maior diferença pico e buraco	0,395 and -0,355 e.Å <sup>-3</sup>

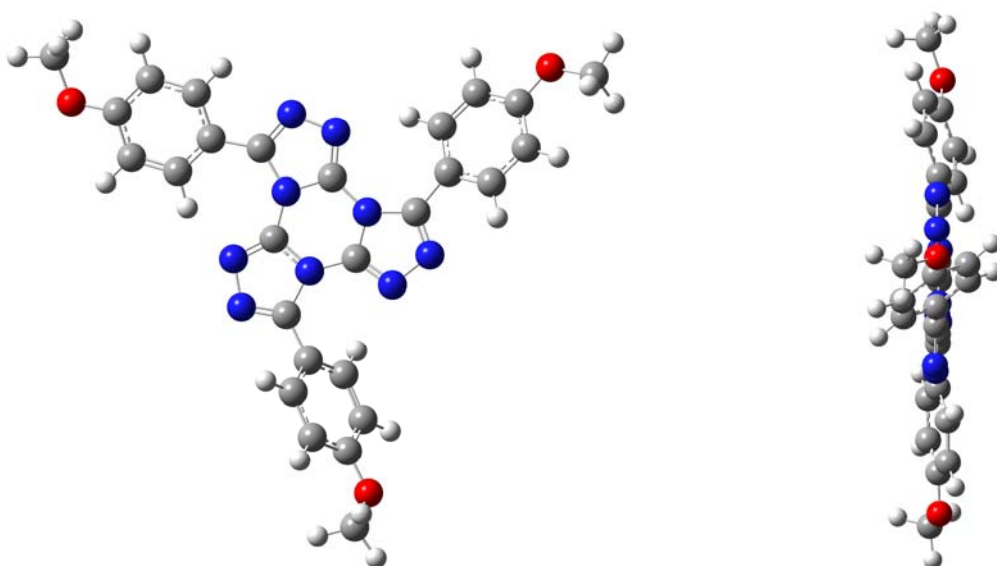
Os anéis de 4-metoxifenila estão claramente em conformação não planar com relação ao núcleo central TTT. Os ângulos diédricos pertinentes à essa observação são N12-C13-C14-C15 = -14,8°, N22-C23-C24-C25 = -18,4° e N32-C33-C34-C35 = 122,5°. A estrutura molecular foi otimizada através de cálculo computacional utilizando-se nível B3LYP/6-311G(d,p), sendo obtidas 3 diferentes conformações de acordo com os parâmetros de partida. Iniciou-se com a estrutura fortemente não-planar, com os ângulos diédricos entre os anéis fenilas e o centro heteroaromático de N12-C13-C14-C15 = N22-C23-C24-C25 = N32-C33-C34-C35 = -35°. Esse cálculo rendeu uma estrutura com conformação não-planar levemente mais estável com tais ângulos diédricos aproximadamente iguais a -26,5° (Figura 70).



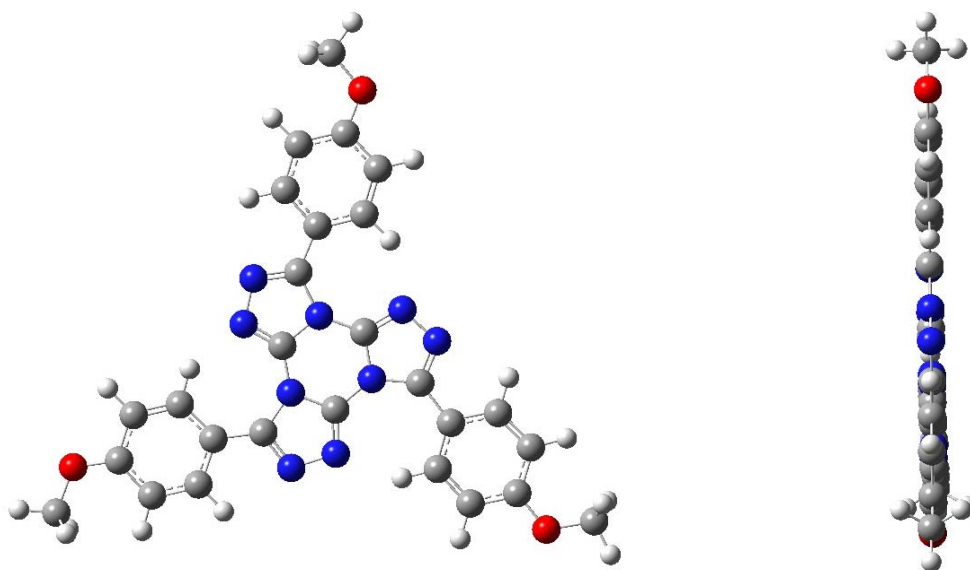


**Figura 70.** Estrutura otimizada no nível B3LYP/6-311G(d,p). Ângulos diédricos obtidos  $N12-C13-C14-C15 \sim N22-C23-C24-C25 \sim N32-C33-C34-C35 \sim -26,5^\circ$

A otimização da estrutura molecular com os ângulos diédricos mantidos nos valores obtidos experimentalmente na estrutura cristalina levou à uma estrutura bem próxima dos dados cristalográficos (Figura 71). Em adição, também foi realizada a otimização da geometria iniciando-se com a estrutura próxima da planaridade, o que forneceu a estrutura perfeitamente planar (Figura 72).



**Figura 71.** Estrutura otimizada no nível B3LYP/6-311G(d,p) com ângulos diédricos pré-fixados nos valores obtidos experimentalmente.  $N12-C13-C14-C15 = -13,2^\circ$ ,  $N22-C23-C24-C25 = -18,3^\circ$ ,  $N32-C33-C34-C35 = 122,8^\circ$ .



**Figura 72.** Estrutura otimizada no nível B3LYP/6-311G(d,p) com ângulos diédricos pré-fixados próximos à planaridade.  $N12-C13-C14-C15 = -0,1^\circ$ ;  $N22-C23-C24-C25 = -1,7^\circ$ ;  $N32-C33-C34-C35 = 179,5^\circ$ .

Os dados experimentais de distâncias (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) de ligações, bem como os obtidos a partir dos cálculos computacionais estão dispostos na Tabela 11.

**Tabela 11.** Comprimento de ligações (Å), ângulos ( $^\circ$ ) e ângulos diédricos ( $^\circ$ ) do composto **89a** obtidos por raio-X (**experimental**) e por cálculo B3LYP/6-311G(d,p) (**Conformação Raio-X, não planar e planar**). Propriedades: energias relativas ( $\Delta E$ ) em  $\text{kJ mol}^{-1}$  e momento de dipolo ( $\mu$ ) em D.

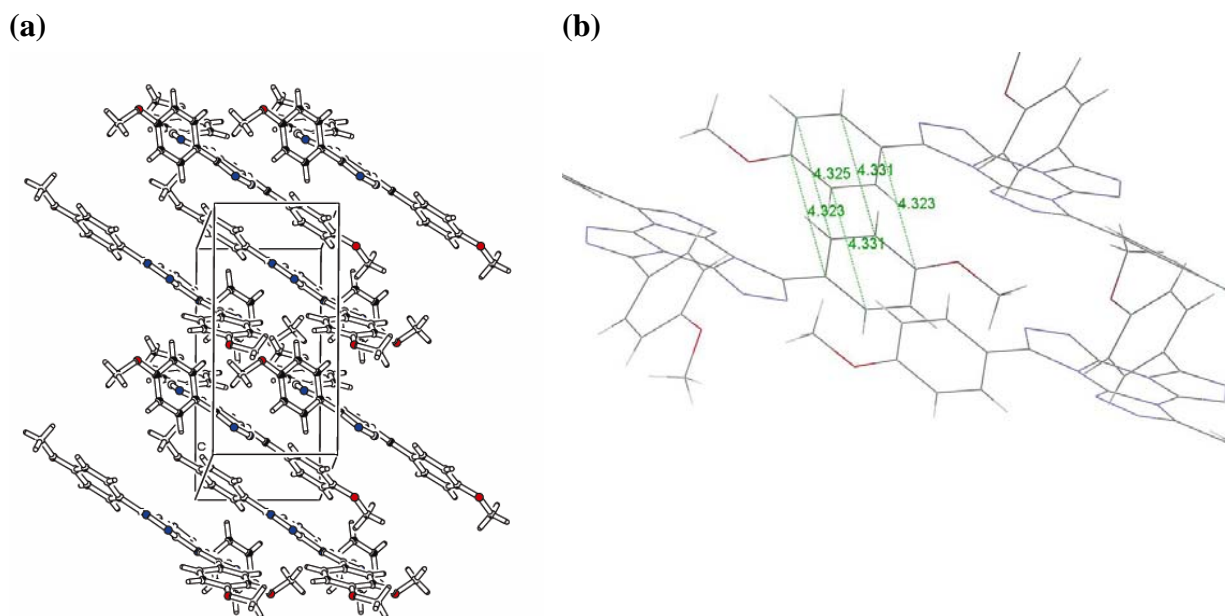
	Raio-X (Experimental)	Conformação Raio-X	Conformação não-planar	Conformação planar
$\Delta E$ (isolado)	--	7,1	0,0	6,6
$\Delta E$ (clorofórmio)	--	6,6	0,0	15,5
$\Delta E$ (acetonitrila)	--	6,3	0,0	20,3
$\mu$ (isolado)	--	2,01	1,84	0,02
C1-N11	1,285(4)	1,293	1,294	1,294
C1-N1	1,373(3)	1,393	1,387	1,388
C1-N2	1,403(3)	1,395	1,393	1,394
N1-C3	1,387(3)	1,396	1,393	1,394
N1-C13	1,406(3)	1,412	1,407	1,413
C2-N21	1,292(3)	1,292	1,294	1,294
C2-N2	1,361(3)	1,385	1,387	1,388
C2-N3	1,382(3)	1,389	1,393	1,394
N2-C23	1,402(3)	1,412	1,407	1,413
C3-N31	1,284(3)	1,297	1,294	1,294
C3-N3	1,381(3)	1,381	1,387	1,388
N3-C33	1,382(4)	1,399	1,407	1,413
N11-N12	1,389(3)	1,370	1,376	1,363
N12-C13	1,298(4)	1,314	1,312	1,316
C13-C14	1,467(4)	1,469	1,466	1,471

N21-N22	1,379(3)	1,374	1,376	1,363
N22-C23	1,312(4)	1,314	1,312	1,316
C23-C24	1,450(4)	1,467	1,466	1,471
N31-N32	1,408(3)	1,380	1,376	1,363
N32-C33	1,299(4)	1,309	1,312	1,316
C33-C34	1,467(4)	1,468	1,466	1,471
N11-C1-N1	113,2(2)	111,5	111,7	111,2
N11-C1-N2	127,9(3)	129,3	129,9	129,5
N1-C1-N2	118,9(2)	119,2	118,4	119,2
C1-N1-C3	121,7(2)	120,9	121,5	120,8
C1-N1-C13	102,8(2)	103,4	103,5	103,7
C3-N1-C13	135,1(2)	135,5	134,7	135,4
N21-C2-N2	113,0(2)	112,4	111,7	111,2
N21-C2-N3	128,6(3)	129,4	129,9	129,5
N2-C2-N3	118,3(2)	118,1	118,4	119,2
C2-N2-C23	104,0(2)	103,1	103,5	103,7
C2-N2-C1	120,5(2)	120,9	121,5	120,8
C23-N2-C1	134,3(2)	135,7	134,7	135,5
N31-C3-N3	111,5(2)	111,2	111,7	111,3
N31-C3-N1	131,4(2)	130,9	129,9	129,5
N3-C3-N1	117,0(2)	117,9	118,3	119,2
C3-N3-C33	104,1(2)	104,0	103,5	103,7
C3-N3-C2	122,6(2)	122,8	121,5	120,8
C33-N3-C2	132,2(2)	133,0	134,6	135,4
C1-N11-N12	105,5(2)	107,0	106,7	107,2
C13-N12-N11	109,9(2)	110,2	109,9	110,3
N12-C13-N1	108,6(2)	107,8	108,2	107,4
N12-C13-C14	121,7(2)	121,4	112,6	120,6
N1-C13-C14	129,7(3)	130,7	129,2	131,9
C2-N21-N22	105,2(2)	106,2	106,7	107,2
C23-N22-N21	110,5(2)	110,3	109,9	110,3
N22-C23-N2	107,3(2)	107,9	108,1	107,4
N22-C23-C24	122,4(2)	121,9	122,6	102,6
N2-C23-C24	130,0(2)	130,2	129,3	131,9
C3-N31-N32	106,5(2)	107,0	106,7	107,2
C33-N32-N31	108,2(2)	109,2	109,9	110,3
N32-C33-N3	109,6(2)	108,5	108,2	107,4
N32-C33-C34	126,4(3)	125,0	122,6	120,6
N3-C33-C34	123,9(2)	126,4	129,2	131,9
N12-C13-C14-C15	-14,8	-13,2 <sup>a</sup>	-26,4	-0,1
N22-C23-C24-C25	-18,4	-18,3 <sup>a</sup>	-26,4	-1,7
N32-C33-C34-C35	122,5	122,8 <sup>a</sup>	148,9	179,5
C16-C17-O1-C20	-2,0	0,1	0,1	0,9
C26-C27-O2-C30	-2,3	0,5	0,2	0,9
C36-C37-O3-C40	172,0	179,6	179,9	-179,2

Embora simulada no vácuo, os dados teóricos obtidos estão em excelente concordância com os dados cristalográficos, principalmente os da estrutura otimizada gerada quando fixados os ângulos diédricos experimentais (3<sup>a</sup> coluna da tabela 11). Ainda, para a molécula isolada, foi efetuada a análise conformacional da rotação interna de um anel fenila,

com os outros dois mantidos em conformação planar. A barreira energética para rotação interna do grupo fenila ligado ao centro TTT, foi de aproximadamente  $11,5 \text{ kJmol}^{-1}$ , o qual é bastante pequena. Isso permite que o equilíbrio conformacional seja atingido rapidamente à temperatura ambiente, o que explica a estrutura simétrica obtida em solução na escala de tempo da medida de RMN. A conformação planar, que é necessária para o mesomorfismo colunar, possui um momento de dipolo próximo de zero (0,02 D) e mostrou-se ser energeticamente menos favorável que as formas não-planares em solução (clorofórmio e acetonitrila), embora quando calculado no vácuo possuam estabilidade bastante similar.

O empacotamento molecular observado na análise de difração de raios-X é basicamente baseado em interações de van der Waals, com as moléculas interdigitadas. Os anéis fenilas estão espaçados pela distância de aproximadamente  $4,3 \text{ \AA}$  (Figura 73).



**Figura 73.** Estrutura de raio-X do empacotamento intermolecular das moléculas. (a) interdigitadas; (b) interação entre os anéis fenilas não coplanares ao anel TTT.

Para uma caracterização completa desse heterociclo e uma atribuição confiável no espectro de RMN, os deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  foram calculados usando

método PBE1/6-311++g(d,p) para ambas as conformações planar e não-planar e método B3LYP/6-311++g(d,p) para conformação planar (Tabela 12).

**Tabela 12.** Dados de deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  (ppm) experimental e calculado (*base 6-311++g(d,p)*) para o composto **89a**.

Núcleos	Experimental (DMSO- $d_6$ )	Não-planar	Planar	
		PBE1	PBE1	B3LYP
C1-C2-C3	142,4	141,0	141,6	142,6
C13-C23-C33	149,7	152,6	153,3	154,4
C14-C24-C34	117,4	118,1	118,8	120,0
C15-C25-C35-C19-C29-C39	132,2	134,3	134,3	134,5
C16-C26-C36-C18-C28-C38	114,6	112,6	113,2	113,4
C17-C27-C37	162,2	163,9	163,9	165,4
C20-C30-C40	56,2	50,8	50,6	51,2
H15-H25-H35-H19-H29-H39	7,96-7,94	8,9	10,2	10,2
H16-H26-H36-H18-H28-H38	7,20-7,18	7,1	7,1	7,1
H20-H30-H40	3,88	3,7	3,7	3,8
N1-N2-N3	-226,64	-232,2	-232,0	-233,0
N11-N12-N13	-99,76	-88,8	-87,7	-87,7
N12-N22-N32	-69,18	-60,0	-65,1	-63,6

Ambos as funções exibiram resultados de deslocamentos similares, consistentes com valores obtidos experimentalmente, permitindo assim uma atribuição dos sinais no espectro de forma não ambígua. Ficou bastante claro que a conformação do anel fenila afeta os deslocamentos químicos dos núcleos de  $^1\text{H}$ . Conformações não-planares são mais prováveis de se encontrar em solução de DMSO, uma vez que melhoram os dados para H15-H25-H35-H19-H29-H39 significativamente. Os valores observados e calculados para os deslocamentos dos núcleos  $^{15}\text{N}$  mostraram uma elevada blindagem para N1-N2-N3, evidenciando algum grau de aromaticidade nas unidades 1,2,4-triazólicas.

### 7.3. Propriedades térmicas dos compostos finais TTTs

As propriedades térmicas dos compostos finais contendo o heterociclo TTT foram avaliadas a partir de estudos por MOLP, DSC e TGA e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 13. Obviamente, composto contendo substituintes metoxilas (**89a**), cujo objetivo de sua síntese foi apenas para servir de modelo em um estudo de caracterização da unidade central, exibiu o perfil mais cristalino entre todos, possuindo um elevado ponto de fusão (278 °C).

**Tabela 13.** Propriedades térmicas dos compostos TTTs.

Comp.	Transições ( $\Delta H/\text{KJ.mol}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>dec.</sub> (°C) <sup>c</sup>
<b>89a</b>	<b>Cr</b> 278,0 °C <b>I</b>	-	400
<b>89b</b>	<b>Cr</b> 129,9 °C (35,2) <b>I</b>	55,4	445
<b>89c</b>	<b>CrI</b> 69,8 °C (6,06) <b>CrII</b> 88,7 °C (largo) <b>CrIII</b> 93,8 °C (14,6) <b>I</b>	46,7	437
<b>89d</b>	<b>Cr</b> 86,6 °C (79,6) <b>I</b>	70,3	441
<b>90</b>	<b>Cr</b> 92,2 <b>Col<sub>H</sub></b> 207,6 <b>I</b>	-	436

<sup>a</sup> Determinado por MOLP e DSC no aquecimento a 10 °C/min. <sup>b</sup> Temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) observada no segundo ciclo de aquecimento da amostra por DSC. <sup>c</sup> Temperatura de decomposição tomada no *onset* da curva obtida por TGA em atm de N<sub>2</sub> a 10 °C/min. (Cr=fase cristal; Col<sub>H</sub>=fase colunar hexagonal; I=fase líquido isotrópico).

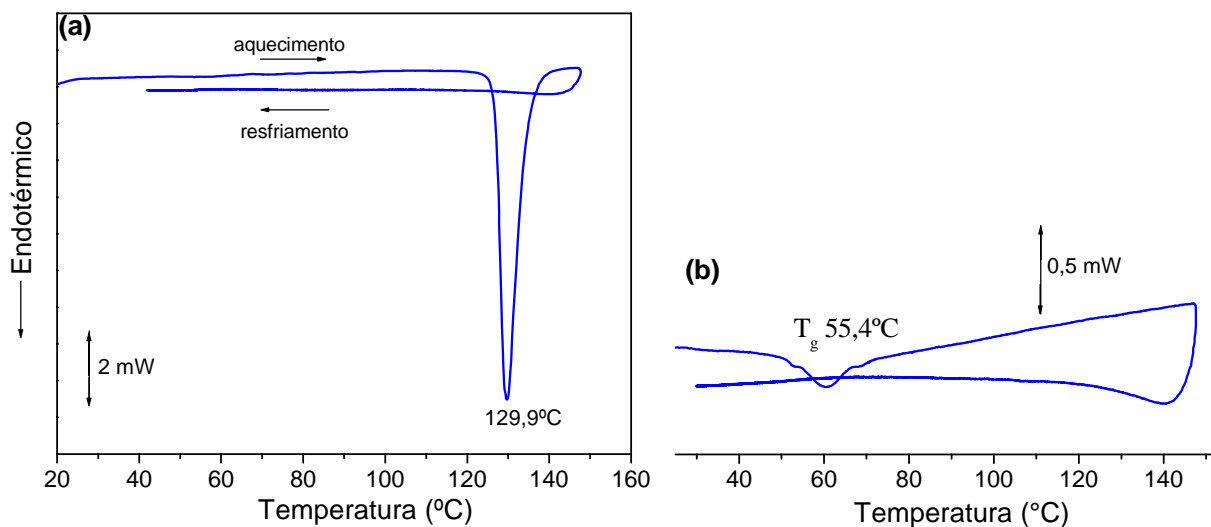
Compostos contendo longas cadeias alifáticas como substituintes com 6, 8 e 12 átomos de carbono, respectivamente compostos **89b**, **c** e **d**, não exibem fases líquido-cristalinas. O aumento no tamanho da cadeia alifática também levou à uma diminuição nos respectivos pontos de fusão dos compostos, de 130 °C (composto **89b**) para 87 °C (composto **89d**). Tais compostos possuem uma peculiaridade de permanecerem num estado super-resfriado após fundirem, isto é, no resfriamento do material em seu estado líquido isotrópico, entre duas lamínulas de vidro, nenhuma cristalização foi observada mesmo após deixa-los por seis meses em repouso sobre a bancada. Microscopia óptica de um desses filmes formados

após longo período confirmou tal comportamento, estando ainda bem transparentes como se vê na Figura 74. Isto significa que tais compostos formam filmes estáveis, o que os tornam bastante interessantes para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos.



**Figura 74.** Fotomicrografia obtida por microscopia óptica (polarizadores paralelos) do filme formado pelo composto **89d** entre lamínulas de vidro após fundir e permanecer em bancada por 6 meses. (Filme na parte direita da foto, 33x).

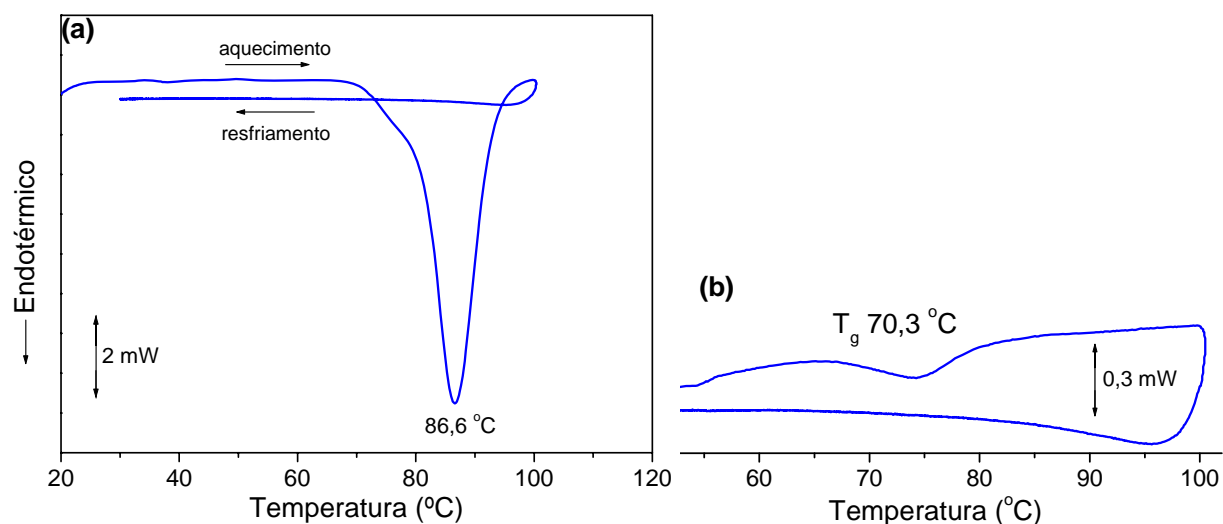
A análise de DSC também confirmou essa tendência, como mostrado na Figura 75. Além disso, foram confirmadas a presença de transições vítreas no segundo ciclo de aquecimento das amostras.



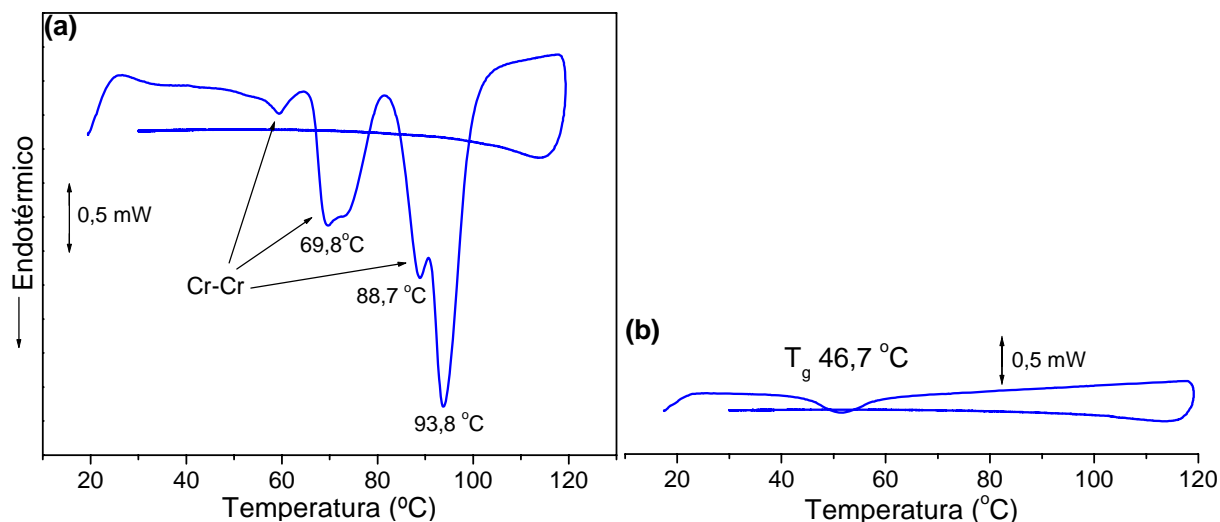
**Figura 75.** Termogramas de DSC obtidos para o composto **89b**, 10 °C/min., (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento e resfriamento.

No primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento do composto **89b**, o material sólido funde a 129,9 °C (pico endotérmico) e no subsequente resfriamento nenhum pico exotérmico (cristalização) é observado. Com o segundo ciclo, apenas uma transição vítrea pode ser observada a 55,4 °C, típico de material amorfo. O composto **89d** mostrou esse mesmo perfil

(Figura 76). Por outro lado, composto **89c** apresentou em seu termograma de DSC, no primeiro aquecimento, algumas transições cristal-cristal (Figura 77). Embora, tenha assumido esse perfil mais cristalino, após sua fusão, no resfriamento ele permanece também num estado amorfo idêntico ao que ocorre com **89b** e **89d**. Essa maior cristalinidade do material pode ser explicada pelo fato de que o material foi o único purificado por recristalização (em etanol).



**Figura 76.** Termogramas de DSC obtidos para o composto **89d**, 10 °C/min., (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento e resfriamento.

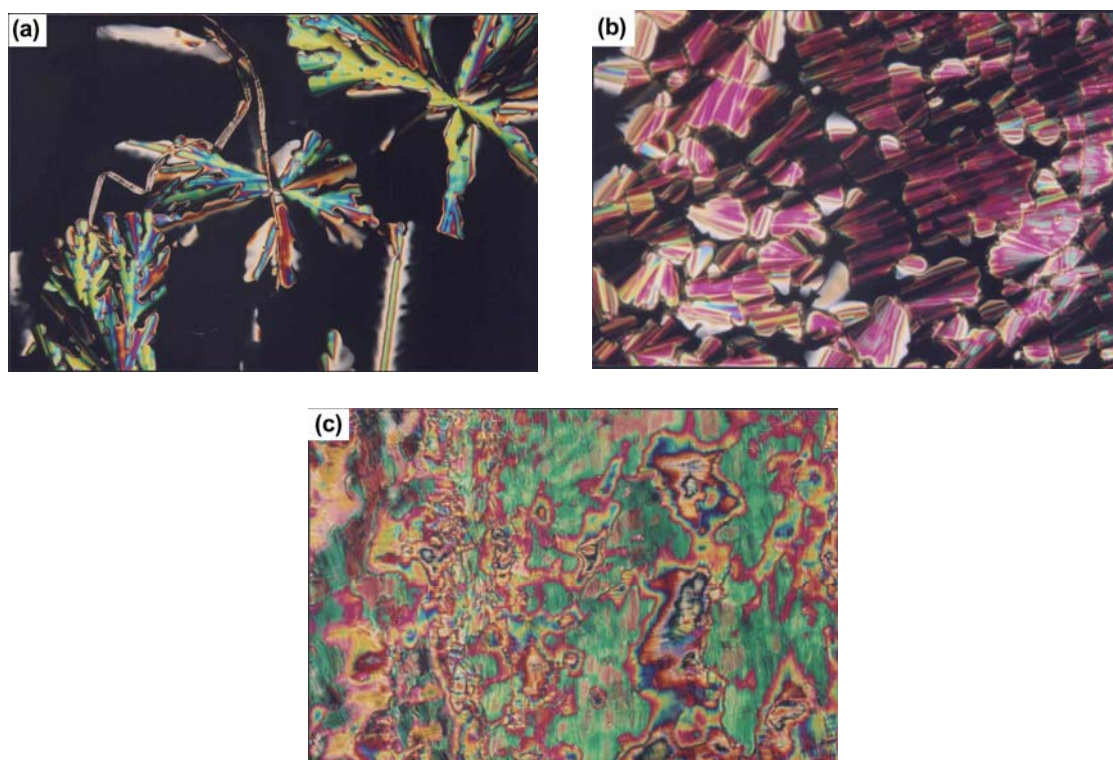


**Figura 77.** Termogramas de DSC obtidos para o composto **89c**, 10 °C/min., (a) 1° e (b) 2° ciclo de aquecimento e resfriamento.

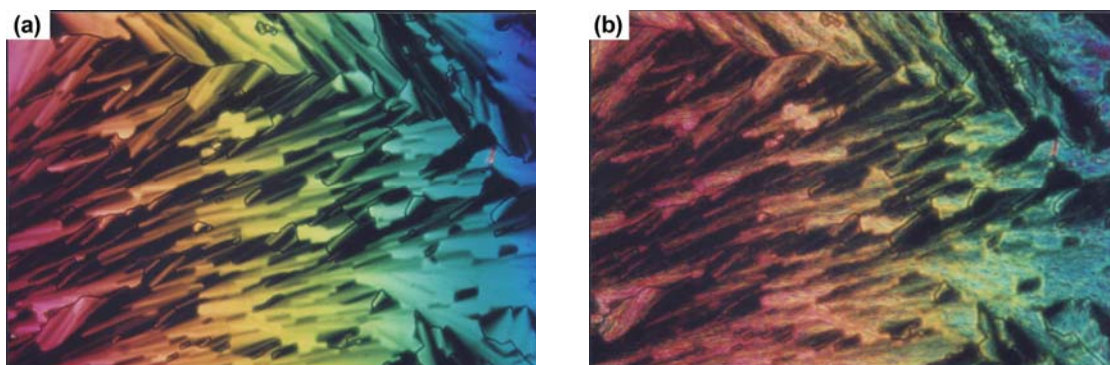
O composto **90** exibiu uma faixa bastante larga de 92 a 208 °C de fase líquido-cristalina colunar, concretizando a idéia central de se construir um cristal líquido discótico



baseado no heterociclo TTT. A fase foi caracterizada como hexagonal colunar ( $Col_H$ ) por análise das texturas obtidas por MOLP e comparação com as da literatura,<sup>120</sup> mostradas na Figura 78. No resfriamento do líquido isotrópico, logo abaixo do ponto de clareamento foi observado o aparecimento da fase líquido-cristalina na forma de um crescimento dendrítico (Figura 78a), o que é típico de textura exibida por arranjo da  $Col_H$ . Com adicional resfriamento os defeitos da textura se desenvolvem para uma textura pseudo-focal cônica (Figura 78b), que é característica de fase  $Col_H$ . Uma outra evidência consistente de fase  $Col_H$  foi sua elevada viscosidade, que foi percebida ao se atritar as duas lamínulas contendo a amostra na temperatura em que essa se encontra na fase líquido-cristalina. Com o atrito, a textura pseudo-focal cônica se desenvolve para uma tipo mármore (Figura 78c).



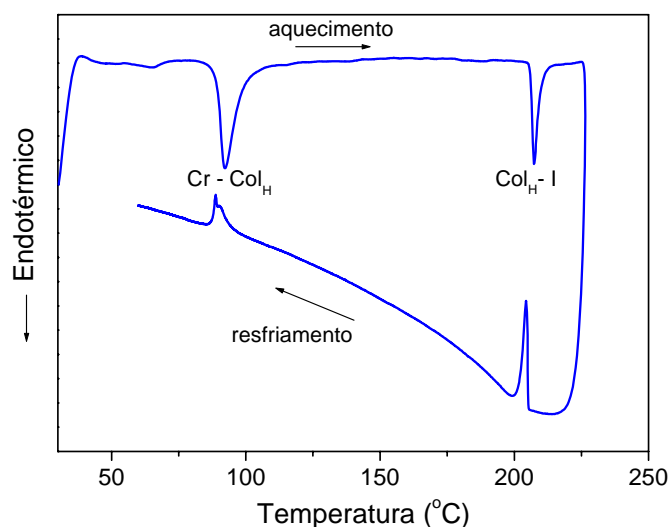
**Figura 78.** Fotomicrografias das texturas por MOLP da fase  $Col_H$  do composto **90** obtidas no resfriamento (33x): **(a)** crescimento dendrítico da fase  $Col_H$  a 205 °C; **(b)** textura pseudo-focal cônica a 202 °C e **(c)** textura mármore da fase  $Col_H$  obtida após atrito a 168 °C.



**Figura 79.** Fotomicrografias das texturas por MOLP do composto **90** obtidas no resfriamento (33x): **(a)** pseudo-focal cônica da fase Col<sub>H</sub> a 157 °C e **(b)** textura similar exibida na fase cristal a 81 °C.

As similaridades observadas nas texturas exibidas na acima e abaixo do ponto de fusão (Figuras 79a e b), após primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, são indicativo de que a estrutura da mesofase está sendo retida à baixa temperatura (presumidamente um sólido vítreo), o que é bastante interessante para suas possíveis aplicações tecnológicas como transportador de cargas em OLEDs.

A análise de DSC desse composto foi realizada e o termograma da 2<sup>a</sup> varredura é apresentado na Figura 80. No aquecimento, foi confirmada a entrada na Col<sub>H</sub> com o pico de fusão em 92,2 °C, permanecendo até 207,6 °C, onde um outro pico endotérmico indica a transição para o líquido isotrópico (I). O valor alto de entalpia ( $\Delta H = 6,67$  KJ/mol) é característico de ruptura de fase bastante ordenada de uma transição Col<sub>H</sub> – I, o que foi conclusivo para a caracterização do mesomorfismo Col<sub>H</sub>. No resfriamento, total reversibilidade pôde ser observada.



**Figura 80.** Termograma de DSC obtido para o composto **90**, 10 °C/min., 2° ciclo.

#### 7.4. Propriedades ópticas dos TTTs

O estudo das propriedades ópticas dos compostos finais derivados do TTT foi realizado por análises de espectroscopia de absorção e emissão em solução e também em filmes finos desses compostos. Os dados obtidos estão dispostos na Tabela 14.

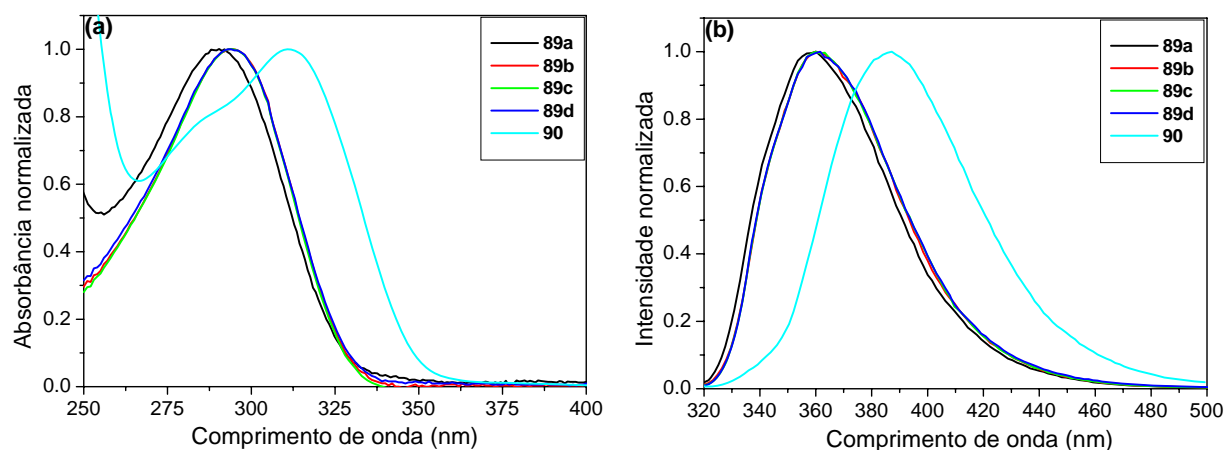
**Tabela 14.** Propriedades ópticas dos compostos discóticos derivados do centro TTT em solução e em fase sólida.

Comp.	$\lambda_{abs}^{max} / \text{nm}^a$ ( $\epsilon/10^4$ ) <sup>b</sup>	$\lambda_{em}^{max} / \text{nm}^{a, c}$	Stokes shift / nm <sup>a</sup>	$\Phi_F^d$	$\lambda_{abs}^{max} / \text{nm}^e$	$\lambda_{em}^{max} / \text{nm}^{e, c}$	Stokes shift / nm <sup>e</sup>	$E_g^{opt} / \text{eV}$
<b>89a</b>	290 (5,1)	360	70	0,256	290	363	73	3,92
<b>89b</b>	294 (4,8)	362	68	0,328	288	366	78	3,96
<b>89c</b>	294 (4,8)	362	68	0,333	287	368	81	3,99
<b>89d</b>	294 (4,8)	362	68	0,345	286	371	85	3,96
<b>90</b>	311 (5,3)	387	77	0,475	316	388	72	3,55

<sup>a</sup> 10<sup>-5</sup> M em CHCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Unidade = L.mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> comprimento de onda de excitação foi usado o de máximo de absorção. <sup>d</sup> Rendimento quântico de fluorescência usando PBD como padrão ( $\Phi_F=0,83$ ). <sup>e</sup> Em filme, fase sólida.

Os espectros de UV desses compostos em solução diluída de CHCl<sub>3</sub> (Figura 81a) mostraram uma banda intensa com máximos de absorção ( $\lambda_{abs.max.}$ ) entre 290 e 310 nm ( $\epsilon \sim$

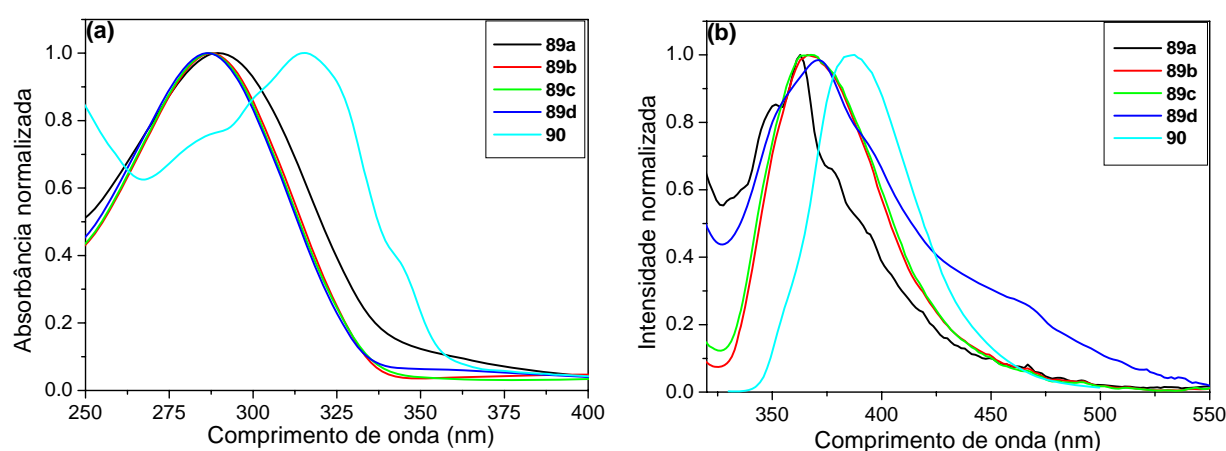
50000 mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) atribuídas às transições eletrônicas  $\pi$ - $\pi^*$  em toda a porção aromática das moléculas. Os compostos finais também apresentaram fluorescência na região do violeta ao azul ( $\lambda_{\text{abs.max.}}$  entre 360 e 390 nm, Figura 81b) com rendimentos quânticos ( $\Phi_F$ ) variando de 25 a 47% relativo ao PBD. O composto **90**, cristal líquido contendo o fenil 3,4-disubstituído ligado ao centro TTT, teve deslocamentos para comprimentos de ondas maiores (*red-shift*) de cerca de 20 e 30 nm nos seus espectros de UV e de emissão respectivamente, comparado com a dos demais compostos estudados. Também foi obtido para esse composto o maior valor de rendimento quântico (47,5%). Isso pode ser explicado pela presença de dois grupos alcóxila doadores nas posições 3,4 do anel fenileno ao invés de um só na posição 4 (caso dos compostos **89a-d**), o que aumenta seu poder de transferência de carga intramolecular diminuindo a energia do *band-gap* e consequentemente aumentando o comprimento de onda das bandas de absorção e emissão. No espectro de absorção do composto **90** foi também observado a presença de um ombro em 287 nm.



**Figura 81.** Espectros de (a) UV e (b) fluorescência dos compostos finais **89a-d** e **90** em solução de CHCl<sub>3</sub>.

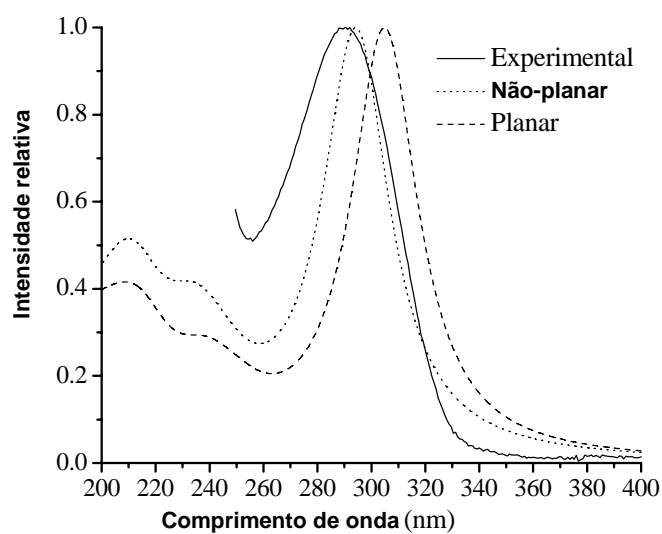
Todos os compostos finais são fortemente fluorescentes em fase sólida. Finos sobre placa de quartzo foram obtidos por *spin-coating* da solução de CHCl<sub>3</sub> e analisados por UV e fluorescência (Figura 82). Não há grandes alterações do comportamento óptico desses

compostos em relação ao observado em solução, no entanto compostos **89b-d** apresentaram pequeno deslocamento ( $\sim 6$  nm) hipsocrômico em suas bandas de absorção e batocrômico em suas bandas de emissão, consequentemente aumentando deslocamento de Stokes. O composto **89a** apresentou banda de emissão bem estruturada e fina, ao contrário da banda alargada em solução. Os valores de *band gap* foram obtidos a partir dos espectros de absorção em fase sólida e estão entre 3,55 e 3,99 eV.

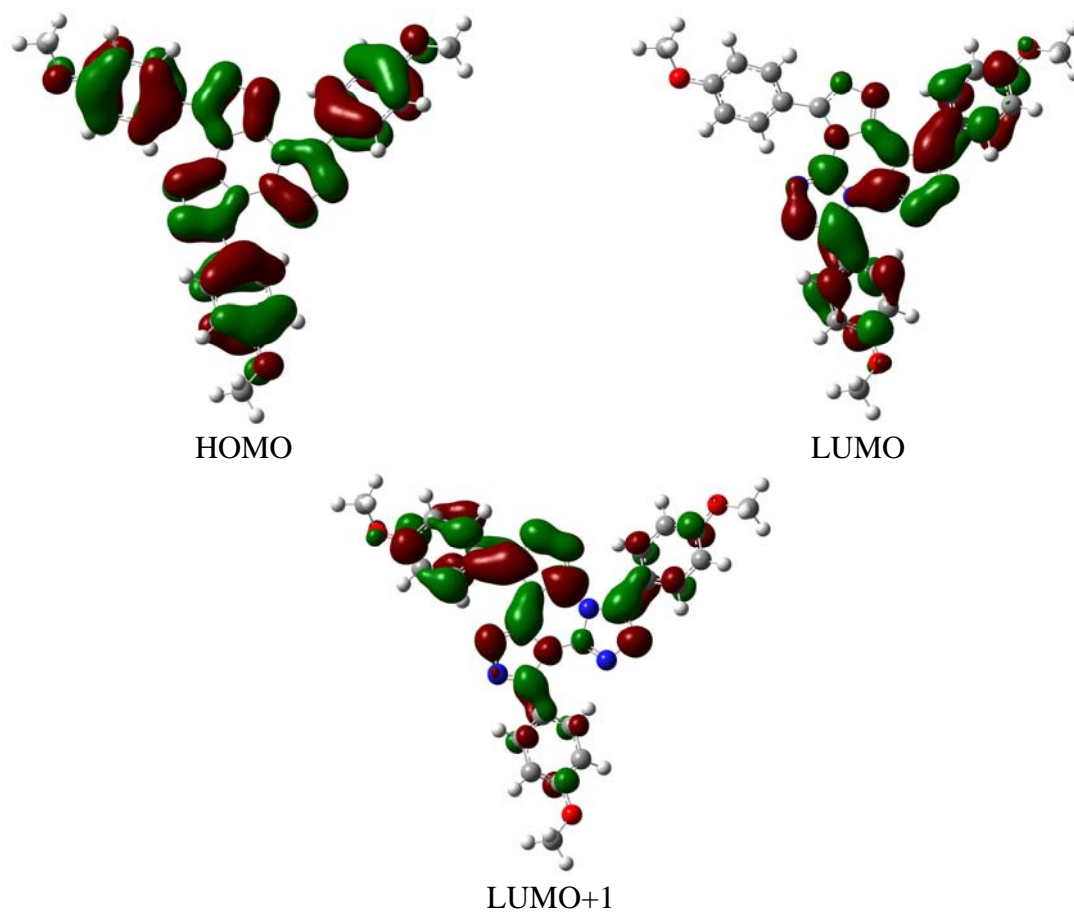


**Figura 82.** Espectros de (a) UV e (b) fluorescência dos compostos finais **89a-d** e **90** em filme fino sólido.

Os espectros eletrônicos de absorção para as conformações planar e não-planar foram calculados pelo método INDO/S-CIS com sua parametrização espectroscópica padrão (Figura 83). A conformação não-planar mais uma vez mostrou melhor concordância com o resultado obtido experimentalmente em solução e em filme, com comprimento de onda de absorção calculado em torno de 290 nm. A banda de absorção envolve duas transições, principalmente do HOMO para LUMO e LUMO+1, de acordo com os cálculos, cujos orbitais moleculares são ilustrados na Figura 84. O orbital de fronteira HOMO é totalmente delocalizado através de toda a molécula.



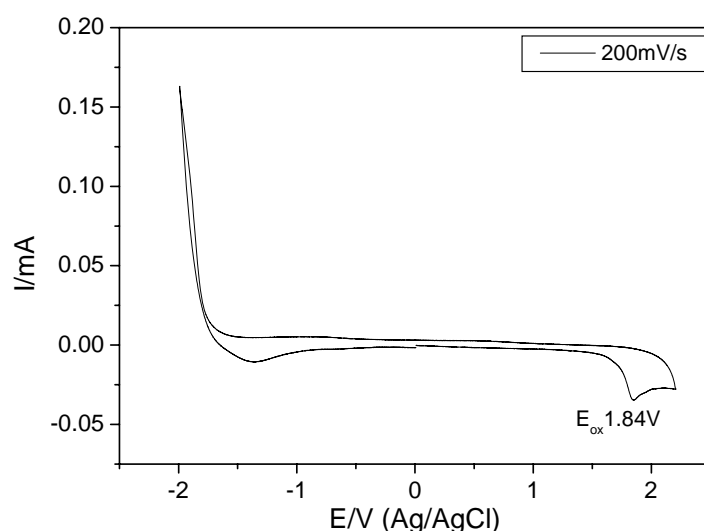
**Figura 83.** Espectros eletrônicos de absorção do composto **89a**: experimental e calculado (INDO/S-CIS) para as conformações planar e não-planar.



**Figura 84.** Orbitais moleculares HOMO, LUMO e LUMO+1 obtidos através de cálculo computacional nível INDO/S para o composto **89a**.

### 7.5. Estudo sobre transporte de cargas nos TTTs

O estudo das possíveis propriedades transportadoras de cargas dos compostos finais derivados do TTT foi realizado. Primeiramente, medidas de voltametria cíclica do composto final **89a** foram efetuadas. Esse composto foi escolhido por ser o único solúvel em acetonitrila, e por simplificação no cálculo teórico eliminando as longas cadeias alifáticas. Uma única onda de oxidação em 1,84V, não reversível, foi observada no voltamograma cíclico de **89a** (Figura 85), o que, de acordo com a literatura,<sup>121</sup> sugere que os compostos finais derivados do TTT exibem potencialmente propriedades transportadoras de elétrons.

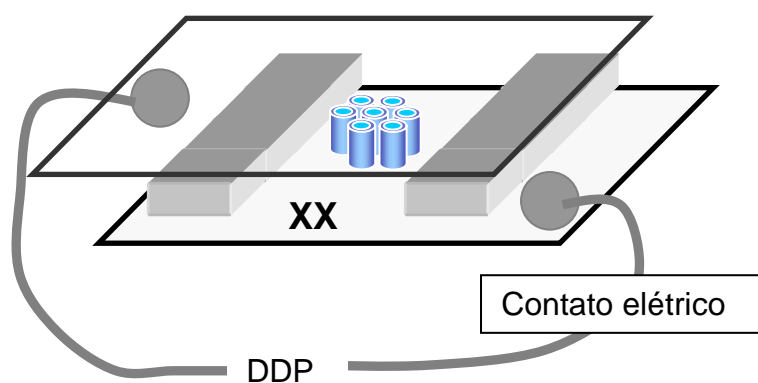


**Figura 85.** Voltamograma cíclico do composto **89a** (1 mM) em solução de TBAPF<sub>6</sub> (Tetrabutylamônio hexafluorofosfato) 0,1 M em acetonitrila, velocidade de varredura de 200 mV/s.

Propriedades semicondutoras do cristal líquido discótico **90** foram avaliadas através de medidas de I/V (corrente x voltagem). Para as medidas de condutividade foram preparadas celas (Figura 86) sobrepondo-se duas lâminas de vidro com recobrimento de ITO (óxido de índio e estanho), material condutor que permite a aplicação de um potencial elétrico entre as lâminas, mantendo o ITO na parte interna dessas celas. Foram utilizados como espaçadores das celas polímero *Mylar* suficiente para manter a separação de 20 microns de espessura entre as duas lâminas. os fios de níquel-cromo foram fixados sobre o ITO com cola prata para otimizar o contato elétrico. A região ativa (entre os dois espaçadores) a ser preenchida pelo



composto compreende uma área de  $1,0 \text{ cm}^2$ . Assim, para a inserção do material, uma pequena amostra foi posta na região indicada por (XX) na Figura 86. A cela foi colocada dentro de um sistema de aquecimento com temperatura controlável e aquecida até  $208^\circ\text{C}$ , onde o composto transita para a fase líquido isotrópico. Nesta fase o elevado grau de fluidez permite facilmente que o material entre por capilaridade para dentro da cela. Após 10 minutos nesta temperatura foram iniciadas as medidas, abaixando-se lentamente a temperatura com a entrada na mesofase  $\text{Col}_H$ .



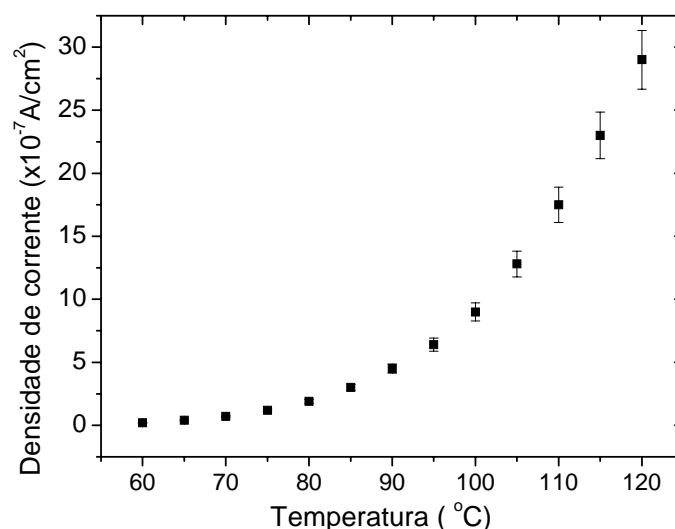
**Figura 86.** Representação ilustrativa da cela produzida para medidas de condutividade do cristal líquido discótico **90**.

Inicialmente, foi feita uma varredura de  $40^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$  com taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , mantendo-se uma diferença de potencial fixa em  $25 \text{ V}$  e medindo-se a corrente que atravessa a amostra. O resultado obtido está expresso na Figura 87, onde vemos que uma corrente passa a fluir no composto apenas para temperaturas acima de  $60^\circ\text{C}$ , mesmo assim, a densidade de corrente medida é bem baixa. Note que a corrente aumenta com o aumento da temperatura, sugerindo um comportamento semicondutor para este material.

Materiais orgânicos comportam-se geralmente como isolantes, consequentemente longos tempos de relaxação são necessários até que o sistema atinja o equilíbrio.<sup>122</sup> Para uma caracterização mais efetiva do material, as medidas precisam ser tomadas na condição de

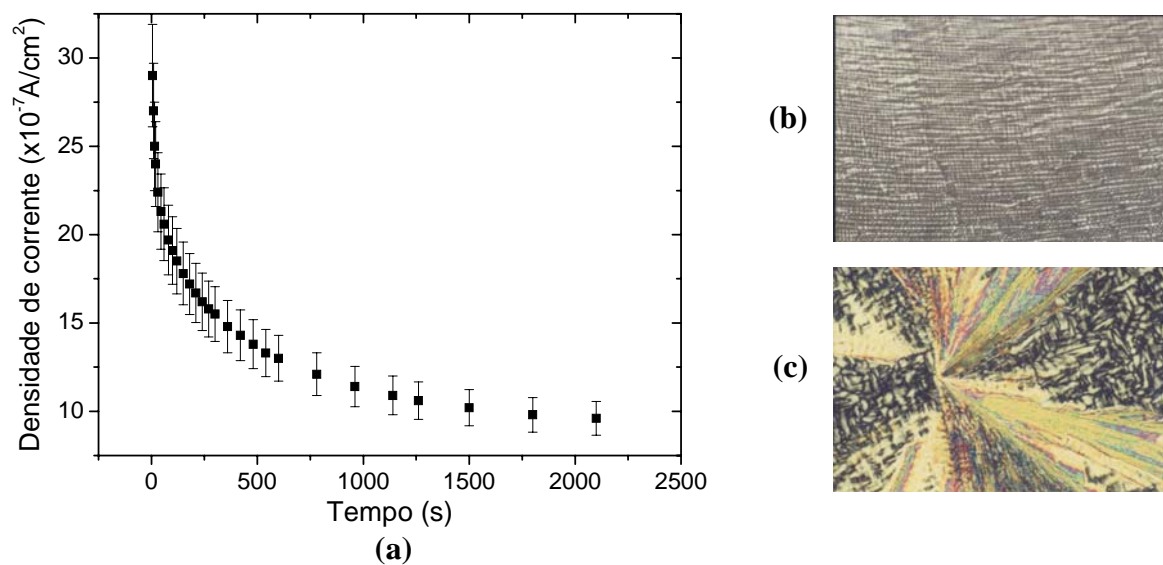


estabilidade do fluxo de corrente. Com esse fim, foi medida a corrente em função do tempo para temperatura de 100 °C e diferença de potencial de 50V. Os dados foram plotados na Figura 88a. O tempo de estabilização da corrente é bem alto, na ordem de 2000 s.



**Figura 87.** Gráfico da densidade de corrente *versus* temperatura obtido para o cristal líquido discótico **90**.

Para uma condutividade unidimensional efetiva é necessário que a fase Col<sub>H</sub> esteja alinhada paralelamente à direção dos eletrodos.<sup>123</sup> Através de um microscópio óptico de luz polarizada acoplado ao sistema, foi possível a constatação que parte da amostra estava alinhada devido sua textura homeotrópica (escura), contudo, em várias regiões a textura focal cônica da fase colunar persistiu (Figuras 88b e c). O alinhamento das colunas é fator importante na obtenção das medidas de condutividade, mas não pôde ser alcançado devido à elevada viscosidade da fase Col<sub>H</sub> exibida pelo composto **90**.



**Figura 88.** (a) Gráfico mostrando o tempo de estabilização da corrente; (b) textura homeotrópica exibida em pequena porção da cela (160 x), e (c) textura focal cônica (33 x) presente também na mesma cela exemplificando o não alinhamento perfeito do cristal líquido discótico **90**.

## 8. CONCLUSÕES

Em geral, novos materiais moleculares luminescentes contendo *N*-heterociclos e arquitetura molecular não-convencional com anisotropia geométrica foram sintetizados e completamente caracterizados por técnicas espectrométricas de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , IV e análise elementar. Suas propriedades térmicas e líquido-cristalinas foram avaliadas por DSC, TGA e por MOLP. Suas propriedades ópticas foram investigadas através de seus espectros de absorção e emissão em solução e/ou fase sólida.

Novos cristais líquidos contendo heterociclo 1,3,4-oxadiazol com arquitetura molecular similar a bastão de *hockey* foram sintetizados empregando-se acoplamento de *Sonogashira* entre haletos de arila e arilacetilenos terminais. Tais compostos apresentaram fases líquido-cristalinas esmélicas e nemática, típicas de cristais líquidos calamíticos. Mesofases esmélicas foram mais estáveis quando usado segmentos aromáticos maiores, evidenciando um maior nível de organização molecular com alongamento do *bastão*. Todos esses compostos exibiram forte fluorescência azul em solução com comprimentos de onda máximos de fluorescência entre 390 e 460 nm com rendimentos quânticos ( $\Phi_F$ ) entre 50 e 85%.

Cristais líquidos consistindo de 1,4-disubstituído-[1,2,3]-triazóis foram sintetizados através de reação click, cicloadição 1,3-dipolar de uma azida aromática à diferentes aril-acetilenos terminais. Esses compostos exibiram preferencialmente fase SmC dentro de uma larga faixa de temperatura. Também propriedades ópticas foram estudadas, e tais cristais líquidos mostraram-se fracos fluoróforos com banda de emissão em torno de 380 nm.

Uma nova série de compostos moleculares em forma de V contendo a unidade central 2,3-dicianopirazina foi sintetizada através de reação de esterificação de difenol contendo o heterociclo central e diferentes ácidos carboxílicos aromáticos. A quebra na planaridade na molécula foi confirmada por raio-X de intermediário com o núcleo central. As propriedades

térmicas e ópticas em solução e em fase sólida foram avaliadas. Compostos foram fortemente fluorescentes em fase sólida numa larga faixa do espectro (430 a 512 nm) e apresentaram elevada estabilidade térmica com a propriedade intrínseca de formarem filmes estáveis após fundirem. A qualidade dos filmes foi observada por AFM.

Novo centro para cristais líquidos discóticos baseado no Tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazinas (TTT) foi preparado pela reação entre ariltetrazóis e cloreto cianúrico sob condições de eterificação de Williamson. Esse centro foi inteiramente caracterizado, incluindo análise de raios-X, espectro de massas e RMN de  $^{15}\text{N}$ , além de cálculos computacionais. Assim, seus derivados contendo longas cadeias alifáticas exibiram a propriedade interessante de permanecer em um estado super-resfriado após fundirem, ou seja, não cristalizam e também formam facilmente filmes transparentes por *spin-coating*. Um cristal líquido discótico foi também preparado com base no TTT e exibiu um maravilhoso mesomorfismo hexagonal colunar com uma faixa de mais de 100 °C. Todos os compostos apresentaram fluorescência azul em solução e em filme com comprimentos de onda máximos entre 360 e 390 nm com bons rendimentos quânticos ( $\Phi_F = 25$  a 47%). Estudos de transporte de carga do cristal líquido não alinhado indicaram que o composto possui propriedades condutoras de elétrons, embora com condutividade bem baixa e um tempo muito elevado para estabilização da carga.

## ***SEÇÃO EXPERIMENTAL***

### 9.1. Geral

Espectros de IV foram obtidos em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 283 em pastilhas de KBr ou filmes. Espectros de RMN foram obtidos usando espectrômetros Bruker HX-270 ( $^1\text{H}$ : 200 MHz e  $^{13}\text{C}$  50 MHz) e Varian Mercury Plus 400 MHz ( $^1\text{H}$ ) e 100,8 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), usando TMS como padrão interno. Análise elementar C,H,N dos compostos foi realizada usando um instrumento Carlo Erba modelo E-1110 e valores obtidos encontram-se dentro da faixa de  $\pm 0,4\%$  em relação aos valores teóricos calculados. Espectro de massas de baixa resolução foram obtidos em espectrômetro de massas quadrupolo, CGMS-QP5050A Shimadzu. Espectros de massas de alta resolução via eletro-spray (ESI-MS) foram obtidos num espectrômetro de massas Q-Tof (Micromass) com varredura quadrupolo (Q).

### 9.2. Análises Térmicas

Pontos de fusão, transições térmicas e texturas mesomórficas foram determinados usando um microscópio Olympus BX50 equipado com placa de aquecimento digital Mettler Toledo FP-82 HT hot stage e uma câmera fotográfica Olympus PM-30 com exposímetro digital. Medidas de DSC foram tomadas em um aparelho Shimadzu com um módulo DSC-50.

### 9.3. Medidas de UV e fluorescência

Espectros de absorção e fluorescência foram tomados em HP UV-Vis modelo 8453 e em um Hitachi-F-4500, respectivamente a 25 °C. Espectros foram tomados em solução e para alguns compostos também em fase sólida: filme depositado por *spin-coating*. Rendimentos quânticos de fluorescência foram estimados seguindo a equação (1) abaixo:

$$\Phi_{\text{unk}} = \Phi_{\text{std}} \cdot (I_{\text{unk}} / A_{\text{unk}}) \cdot (A_{\text{std}} / I_{\text{std}}) \cdot (\eta_{\text{std}} / \eta_{\text{unk}})^2 \quad (1)$$

onde  $\Phi_{\text{std}}$  é o rendimento quântico de fluorescência do padrão usado: sulfato de quinina ( $\Phi_{\text{std}}=0.546$  em 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), PBD ( $\Phi_{\text{std}}=0.83$ );  $I_{\text{unk}}$  e  $I_{\text{std}}$  correspondem aos valores de integração da área do espectro de emissão da fluorescência da amostra e do padrão, respectivamente;  $A_{\text{unk}}$  e  $A_{\text{std}}$  correspondem aos valores de absorbância de amostra e padrão

respectivamente, no comprimento de onda desejado  $\lambda_{\text{exc}}$  (340 nm para os compostos bastões de hockey e triazóis, 380 nm para compostos 2,3-dicianopirazina, 315 nm para compostos contendo triazina) de forma que as absorbâncias ficassem em torno de 0,10; e  $\eta_{\text{unk}}$  e  $\eta_{\text{std}}$  são os índices de refração das soluções da amostra e padrão respectivamente.

#### 9.4. Preparação dos filmes e caracterização por AFM

Os filmes foram depositados sobre pequenas lâminas de vidro ou quartzo (1 cm<sup>2</sup>) para medidas de absorção e emissão. Antes da deposição essas lâminas foram cuidadosamente limpas lavando-se com detergente neutro, seguido por uma sequência de 20 minutos de ultrassom em acetona, álcool etílico e água, e finalmente seco em forno. Os compostos estudados foram dissolvidos em CHCl<sub>3</sub>, a 2% (w/w) e então depositados por spin-coating a 4000 rpm por 30 s., a temperatura de 25 ° C. A qualidade de alguns filmes puderam ser medidas com um microscópio de força atômica (AFM), usando MI (*Molecular Imaging* Modelo IC 301) em modo de contato, com taxa de varredura de 2,60 Hz e 256 x 256 linhas.

#### 9.5. Análises de difração de raios-X

Monocristais dos compostos **57** e **96a** foram obtidos a partir de lenta recristalização em metanol. Análises cristalográfica foram conduzidas a temperatura ambiente com selecionados cristais, em difratômetro CAD-4 Enraf-Nonius usando grafite monocromada Mo radiação K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Dados cristalográficos para as estruturas relatadas foram depositadas no *Cambridge Crystallographic Data Centre* para o composto **57** e **89a**.

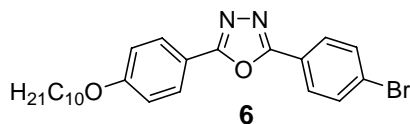
#### 9.6. Materiais

Reagentes foram obtidos de fontes comerciais e usados sem purificações. Solventes orgânicos foram de grade comercial. THF e éter etílico foram secos por destilação sob sódio metálico. Piridina foi seca por destilação sob KOH, e Et<sub>3</sub>N foi seca por destilação sob CaH<sub>2</sub>. De forma geral, compostos finais e intermediários chave foram purificados por coluna cromatográfica de sílica-gel (70-230 mesh) e ou recristalização em solventes de grade comercial.

## 9.7. Sínteses

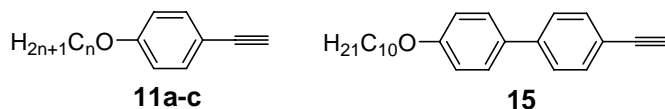
O catalisador  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  foi preparado a partir do  $\text{PdCl}_2$  conforme método descrito na literatura.<sup>79</sup>

### 2-(4-bromofenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (6)



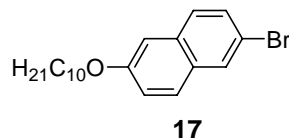
A rota de síntese para esse composto incluindo a preparação de todos os seus intermediários foi efetuada de acordo com método descrito anteriormente.<sup>67</sup>

### 1-alcoxi-4-etinilbenzenos (11a-c), 4-deciloxi-4'-etinilbifenil (15)



A síntese desses arilacetilenos terminais e seus intermediários foi conduzida conforme procedimento publicado.<sup>27c</sup>

### 2-Bromo-6-deciloxi-naftaleno (17)

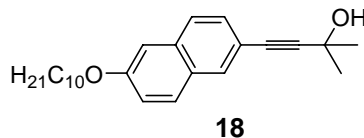


Em um balão de 250 mL equipado com condensador e tubo secante com  $\text{CaCl}_2$ , uma mistura de 6-bromo-2-naftol (**16**) (2,5 g, 11,2 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (6,2 g, 44,8 mmol), bromodecano (2,72 g, 12,3 mmol) em butanona (60 mL) foi aquecida sob refluxo com agitação constante por 20 h. Depois de esfriar à temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada e o resíduo lavado com éter etílico (70 mL). O filtrado foi concentrado à secua em rota-evaporador e o sólido restante foi recristalizado em uma mistura de MeOH/EtOH 1:1. Rendimento: 3.7 g (91%), p.f. 57,0 – 58,5°C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2851, 1624, 1587, 1498, 1466, 1389, 1263, 1211, 851. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,89 (s, 1H, Ar-H), 7,65 – 7,45 (m, 3H, Ar-H), 7,18 –



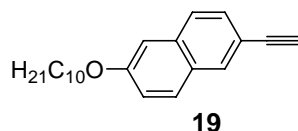
7,08 (m, 2H, Ar-H), 4,04 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 1,84 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1,28 (s largo, 14H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

#### 4-(6-Deciloxi-naftalen-2-il)-2-metil-3-butin-2-ol (**18**)



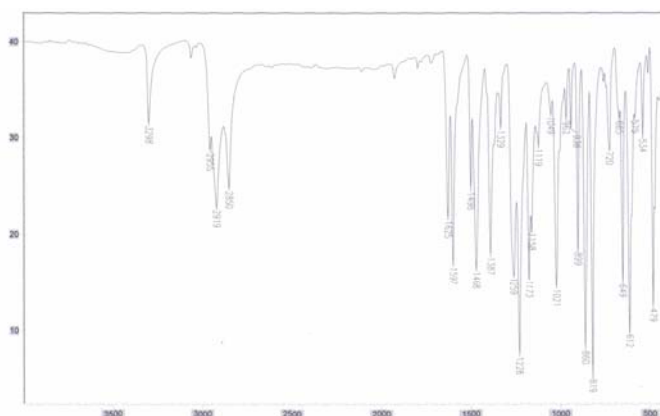
Para um balão de três bocas de 125 mL equipado com condensador, funil de adição e sob fluxo contínuo de Ar, foram transferidos 2-bromo-6-deciloxi-naftaleno (**17**) (2,0 g, 5,5 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (38,5 mg, 0,055 mmol), CuI (5,2 mg, 0,027 mmol), TPP (14,40 mg, 0,055 mmol) e Et<sub>3</sub>N (40 mL) e a mistura resultante foi aquecida à temperatura de refluxo sob agitação constante por 40 min. Então, 2-metil-3-butin-2-ol (**9**) (0,91 mL, 8,25 mmol) foi adicionado via funil de adição e manteve-se o sistema reacional sob refluxo e agitação constante por mais 1,5 h. Após término da reação, a suspensão foi filtrada em funil de placa porosa contendo Celite (5 g), sendo lavada sucessivas vezes com THF (150 mL). O filtrado foi evaporado em rota-evaporador e o sólido restante foi recristalizado em acetonitrila. Cristais acizentados foram obtidos (1,87 g, 93%), p.f. 72,3 – 75,0 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3350 (-OH), 2914, 2850, 1599, 1251, 1171, 857. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm : 7,85 (s, 1H, Ar-H), 7,64 (2d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,41 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,15 – 7,08 (m, 2H, Ar-H), 4,06 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 2,07 (s, 1H, O-H), 1,84 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1,65 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,27 (s largo, 14 H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>).

#### 2-Deciloxi-6-etinil-naftaleno (**19**)



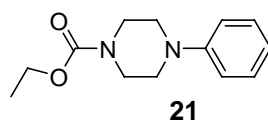
O intermediário alquino (**18**) (1,35 g, 3,68 mmol) em isopropanol (40 mL) e KOH (0,41 g, 7,36 mmol) foram transferidos para um balão de 100 mL equipado com aparato de micro-

destilação, e a mistura resultante foi aquecida a 80 °C lentamente, sendo destilada embora a acetona formada durante um período de 7 h. Permitiu-se o meio reacional atingir a temperatura ambiente e, então, a mistura foi filtrada lavando com éter etílico (30 mL). O filtrado foi concentrado à secua em rota-evaporador fornecendo um sólido amarelo em grau de pureza aceitável para posterior etapa sem a necessidade de purificação. Todavia, é possível uma adicional purificação por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente: hexano), no entanto, houve perda de 40% no rendimento, sendo o produto susceptível à decomposição. Obtido sem purificação 1,00 g (89%), p.f. 42,4 – 46,7°C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3298 ( $\text{C}\equiv\text{C-H}$ ), 2955, 2919, 2850, 1625, 1597, 1469, 1387, 1228, 1021, 819. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm : 7,94 (s, 1H, Ar-H), 7,66 (t,  $J = 8,2$  Hz, 2H, Ar-H), 7,47 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar-H), 7,17 – 7,08 (m, 2H, Ar-H), 4,06 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3,09 (s, 1H,  $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ ), 1,82 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,28 (s largo, 14 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). Análise elementar para  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}$ : Calcd. C, 85,66; H, 9,15. Obtido: C, 85,78; H, 9,13%.



Espectro de IV do arilacetileno **19**.

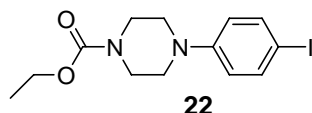
#### 4-Fenilpiperazina-1-carboxilato de etila (**21**)



Para um balão de três bocas de 500 mL equipado com condensador, tubo secante com cloreto de cálcio e funil de adição foram transferidos a *N*-fenilpiperazina (**20**) (14,5 mL, 94,9mmol),

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (78,8 g, 519,4 mmol) e butanona (250 mL) e a mistura foi resfriada a 0 °C com banho de gelo mantendo-se agitação vigorosa. Cloroformiato de etila (37 mL, 379,6 mmol) foi adicionado lentamente através do funil de adição por aproximadamente 1 h. Com término da adição, o meio reacional foi aquecido à temperatura de refluxo por mais 1 h. O sistema foi resfriado a 0 °C e então uma solução de NaOH 4% foi cuidadosamente adicionada. A suspensão resultante foi agitada à temperatura ambiente durante a noite e então filtrada. O filtrado foi concentrado em rota-evaporador fornecendo um resíduo que foi destilado em aparato de micro-destilação sob vácuo. A destilação forneceu 15,44 g (69%) de um óleo incolor, p.e. 145 – 150 °C (0,2 mmHg). IV (KBr filme)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2981, 2921, 1700 (C=O), 1598, 1434, 1230, 761. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm : 7,25 (t, 2H, Ar-H), 6,87 (t, 3H, Ar-H), 4,16 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 3,60 (t, *J* = 5,2 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-), 3,09 (t, *J* = 5,2 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-), 1,28 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>).

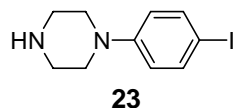
#### 4-(4-Iodo-fenil)-piperazina-1-carboxalato de etila (22)



Em um béquer de 500 mL, foram adicionados piperazina *N*-protegida (**21**) (10,0 g, 42,6 mmol) e NaHCO<sub>3</sub> (5,38 g, 64 mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (160 mL) e água (120 mL). A mistura heterogênea foi deixada sob agitação vigorosa e com um banho de gelo e água manteve-se a temperatura a 5 °C. Então iodo (10,2 g, 40,2 mmol) foi adicionado em pequenas porções durante aproximadamente 2 h. O banho de gelo e água foi retirado permitindo a temperatura atingir a ambiente, continuando a agitação vigorosa por mais 2 h. Tiosulfato de sódio foi adicionado lentamente para eliminar o excesso de iodo. Após término, a mistura foi transferida para um funil de separação e a fase orgânica foi separada e concentrada em rota-evaporador fornecendo um resíduo. Recristalização em heptano fornece cristais incolores (isômero *para*), rendimento: 8,28 g (54%) p.f. 77,3 – 77,6 °C. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm:

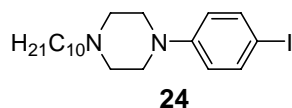
7,53 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, Ar-H), 6,69 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, Ar-H), 4,16 (q,  $J = 7,1$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 3,62 (t,  $J = 5,2$  Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-), 3,11 (t,  $J = 5,2$  Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-), 1,28 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>).

### 1-(4-Iodo-fenil)-piperazina (**23**)



Em um balão de 50 mL equipado com condensador, uma mistura de 4-(4-iodo-fenil)-piperazina-1-carboxalato de etila (**22**) (8,0 g, 22,2 mmol), KOH (32,4 g, 577,0 mmol) e hidrazina monohidratada (5,4 mL, 111,1 mmol) em etileno glicol (20 mL) foi refluxada por 2 h. Esfriou-se o sistema à temperatura ambiente e a mistura reacional foi vertida dentro de 250 mL de água. A suspensão foi extraída com éter etílico (5 x 100 mL). A fase orgânica foi seca sob Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentrada em rota-evaporador e o resíduo recristalizado em hexano rendendo 3,92 g (61%) de um sólido branco, p.f. 131 – 133°C. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 7,51 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar-H), 6,65 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar-H), 3,03 (m, 8 H, -CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-).

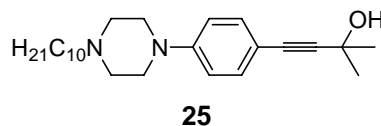
### 1-(4-Iodofenil)-4-decilpiperazina (**24**)



Em um balão de 250 mL equipado com condensador e tubo secante com cloreto de cálcio, uma mistura de 1-(4-iodo-fenil)-piperazina (**23**) (3,87 g, 13,44 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,71 g, 26,88 mmol), 1-bromodecano (3,07 mL, 14,78 mmol) em butanona (80 mL) foi refluxada sob agitação constante por 45 h. A mistura resfriada foi filtrada e o filtrado concentrado rendendo um sólido que foi purificado por recristalização em EtOH; rendimento: 4,24 g (73%), p.f. 88,6 – 89,0°C. IV (KBr filme)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2951, 2918, 2848, 2776, 1585, 1491, 1240, 812. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 7,50 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, Ar-H), 6,68 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, Ar-H), 3,18 (t, 4

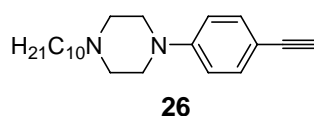
H, -CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-), 2,59 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-), 2,38 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 1,51 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1,27 (s largo, 14 H, -CH<sub>2</sub>-), 0,86 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

#### 4-[4-(4-Decil-piperazin-1-il)-fenil]-2-metil-3-butin-2-ol (25)



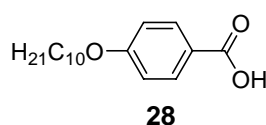
Para um balão de três bocas de 125 mL equipado com condensador, funil de adição e sob fluxo contínuo de Ar, foram transferidos iodopiperazina **24** (2,1 g, 4,9 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (36,3 mg, 0,05 mmol), CuI (9,5 mg, 0,05 mmol), THF (8 mL) e Et<sub>3</sub>N (20 mL). A mistura foi desoxigenada pelo borbulhamento de Ar durante 20 min. Então, 2-metil-3-butin-2-ol (**9**) (0,8 mL, 7,35 mmol) foi adicionado através do funil de adição e a mistura resultante foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 24 h. Após esse período, mais uma carga de catalizadores foi adicionada (mesma quantidade usada no início da reação) e a reação se prolongou por mais 1 h. Com o término da reação constatado por TLC, a suspensão foi filtrada em funil de placa porosa com leito de Celite (5 g), sendo lavada com THF (250 mL) para arrastar todo o produto. Os solventes foram evaporados em rota-evaporador fornecendo o produto bruto que foi purificado por recristalização em heptano. Recristalização forneceu 1,72 g (91%) de cristais brancos, p.f. 117,0 – 125,4°C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3380 (O-H), 2918, 2849, 2819, 2778, 2221 (C≡C), 1606, 1514, 1465, 1286, 1245, 1171, 824. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 7,24 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, Ar-H), 6,76 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, Ar-H), 3,24 (m, 4 H, -CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-), 2,59 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-), 2,37 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>), 1,59 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 1,26 (s largo, 14 H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

#### 1-Decil-4-(4-etinilfenil)-piperazina (26)



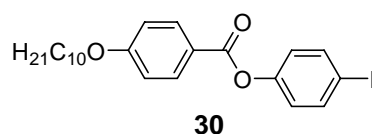
O alquínol **25** (1,71 g, 4,44 mmol) foi dissolvido em tolueno (50 mL) em um balão de 100 mL equipado com aparato de micro-destilação. NaOH (0,5 g) foi adicionado e a mistura foi aquecida lentamente até 85 °C, sendo destilada a acetona formada na reação. A reação se completou após 6 h. O tolueno foi removido em rota-evaporador fornecendo o produto bruto que foi purificado por recristalização em acetonitrila. Recristalização forneceu 1,16 g (80%) de cristais amarelo claros, p.f. 69,9 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3311 ( $\equiv\text{H}$ ), 2920, 2848, 2774, 2096 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1605, 1510, 1247, 1157, 1138, 820. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,38 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar-H), 6,82 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Ar-H), 3,25 (t, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{NCH}_2-$ ), 2,97 (s, 1H,  $\equiv\text{H}$ ), 2,59 (t, 4H,  $-\text{CH}_2\text{NCH}_2-$ ), 2,38 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ ), 1,52 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,26 (m, 14H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). Elemental analysis for  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2$ : Calcd. C, 80.93; H, 10.50; N, 8.58. Found: C, 80.98; H, 10.47; N, 8.33%.

#### Ácido 4-deciloibenzóico (**28**)



Preparado seguindo procedimento previamente descrito.<sup>124</sup>

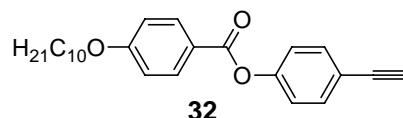
#### 4'-Deciloxibenzoato de 4-iodofenila (**30**)



Ácido 4-deciloibenzóico (**28**) (1,26 g, 4,55 mmol) e 4-iodofenol (**29**) (1,09 g, 1,26 mmol) foram suspensos em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) em um balão de 100 mL sob atmosfera de Ar. DCC (0,94 g, 4,55 mmol) e DMAP (0,049 g, 0,45 mmol) foram adicionados à solução e a mistura resultante foi agitada a temperatura ambiente por 24 h. O precipitado formado foi filtrado em funil de *Buchner* e lavado com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL). O filtrado foi evaporado em rota-evaporador fornecendo um sólido branco que foi purificado por recristalização em EtOH. Rendimento: 1,51 g (70%), p.f. 86,9 °C SmA, 87,8 °C I. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2946,

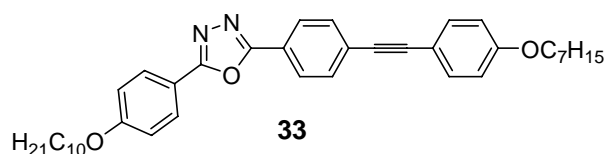
2918, 2851, 1724 (C=O), 1606, 1510, 1283, 1265, 1206, 1169, 1053, 847, 758. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,11 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, Ar-H), 7,72 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 6,97 (m, 4H, Ar-H), 4,03 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,82 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,28 (s largo, 14H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).

#### 4-deciloibenzoato de 4-etinilfenila (32)



O composto **32** usado nesse trabalho foi obtido pronto, anteriormente sintetizado em nosso laboratório. A síntese pelo método que foi empregado no Esquema 7 não funcionou para sua obtenção.

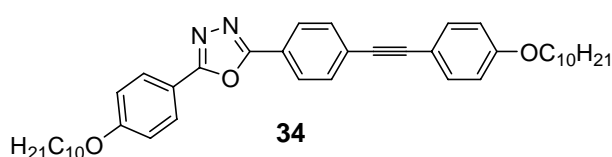
#### 2-(4-Deciloxifenil)-5-[4-(4-heptiloxifenil etinil)fenil]-1,3,4-oxadiazol (33)



Em um balão de três bocas de 125 mL equipado com condensador, funil de adição e sob fluxo constante de Ar, uma mistura do brometo de arila (**6**) (0,5 g, 1,09 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 mg, 0,1 mmol), CuI (9,5 mg, 0,05 mmol) e TPP (26,2 mg, 0,1 mmol) em  $\text{Et}_3\text{N}$  (25 mL) foi refluxada agitando-se magneticamente por 45 min. Então, 1-heptiloxi-4-etinilbenzeno (**11a**) (0,235 g, 1,09 mmol) dissolvido em 5 mL de  $\text{Et}_3\text{N}$  foi adicionado através do funil de adição. A mistura resultante foi deixada sob temperatura de refluxo e agitação constante por mais 2,5 h. Após esfriar à temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada lavando-se com THF (80 mL). Os solventes foram evaporados e o produto bruto resultante foi recristalizado em etanol fornecendo o produto puro como um pó violeta. Rendimento de 0,348 g, 54 %. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2921, 2849, 2211 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ , fraco), 1603, 1511, 1497, 1468, 1247, 839, 830. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,07 (t, 4H,  $J = 7,3$  Hz, Ar-H), 7,63 (d, 2H,  $J = 8,0$  Hz, Ar-H),

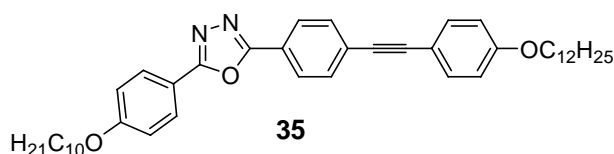
7,47 (d, 2H,  $J = 8,3$  Hz, Ar-H), 7,01 (d, 2H,  $J = 8,3$  Hz, Ar-H), 6,88 (d, 2H,  $J = 8,1$  Hz, Ar-H), 4,0 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,78 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,27 (s largo, 22H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,89 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 164,62; 163,67; 161,98; 159,57; 133,16; 131,87; 128,64; 126,96; 126,59; 122,95; 115,96; 114,93; 114,56; 114,42; 92,57; 87,37; 68,24; 68,06; 31,86; 31,73; 29,52; 29,31; 29,11; 25,95; 22,63; 22,58; 14,07. Análise elementar para  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3$ : Calcd. C, 79,02; H, 8,16; N, 4,73. Obtido: C, 79,13; H, 8,14; N, 4,64%.

### 2-(4-Deciloxifenil)-5-[4-(4-deciloxifenil etinil)fenil]-1,3,4-oxadiazol (34)



Esse composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento descrito acima para composto **33**, usando 1-deciloxi-4-etinilbenzeno (**11b**). Rendimento: 49%. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2848, 2209 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ , fraco), 1606, 1503, 1464, 1247, 836. RMN de  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,08 (d, 2H,  $J = 8,2$  Hz, Ar-H), 8,05 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz, Ar-H), 7,63 (d, 2H,  $J = 8,3$  Hz, Ar-H), 7,47 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz, Ar-H), 7,01 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz, Ar-H), 6,87 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz, Ar-H), 4,0 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,78 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,27 (s largo, 28H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 162,67; 160,28; 133,87; 132,60; 129,33; 127,67; 127,31; 123,71; 116,72; 115,27; 93,28; 88,10; 68,95; 68,77; 32,57; 30,23; 29,83; 26,67; 23,35; 14,79. Análise elementar para  $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_3$ : Calcd. C, 79,46; H, 8,57; N, 4,41. Obtido: C, 79,24; H, 8,36; N, 4,30%.

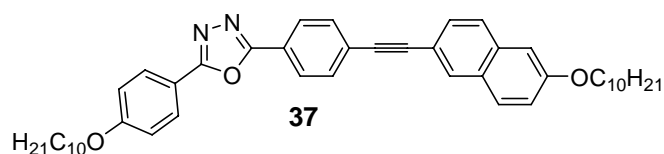
### 2-(4-Dodeciloxifenil)-5-[4-(4-dodeciloxifenil etinil)fenil]-1,3,4-oxadiazol (35)





Esse composto foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento descrito acima para composto **33**, usando 1-dodeciloxi-4-etinilbenzeno (**11c**). Rendimento: 56%. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2850, 1605, 1511, 1497, 1253, 811. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,08 (m, 4H, Ar-H), 7,64 (d, 2H,  $J = 7,7$  Hz, Ar-H), 7,48 (d, 2H,  $J = 7,7$  Hz, Ar-H), 7,02 (d, 2H,  $J = 8,0$  Hz, Ar-H), 6,88 (d, 2H,  $J = 8,0$  Hz, Ar-H), 4,0 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,79 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,27 (s largo, 32H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 164,65; 163,72; 162,03; 159,60; 133,19; 131,90; 128,69; 127,00; 126,63; 122,99; 116,00; 114,97; 114,59; 92,60; 87,39; 68,27; 68,11; 31,88; 29,56; 29,34; 25,98; 22,67; 14,10. Análise elementar para  $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_3$ : Calcd. C, 79,72; H, 8,82; N, 4,23. Obtido: C, 79,70; H, 9,09; N, 4,07.

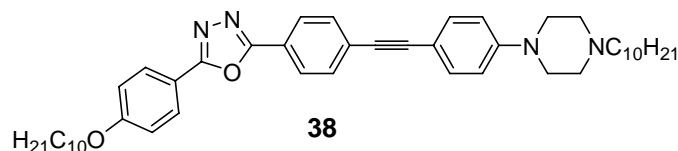
**2-[4-(6-Deciloxi-naftalen-2-il-etinil)-fenil]-5-(4-deciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**37**)**



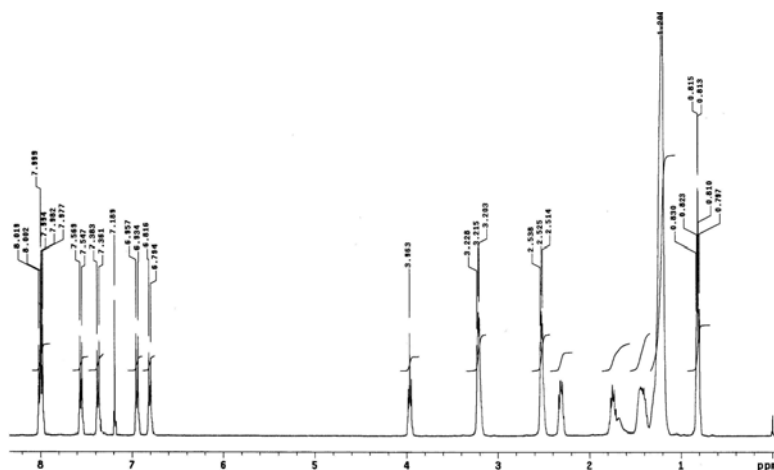
Este composto foi preparado de acordo com o procedimento descrito para **33**, usando 2-deciloxi-6-etinil-naftaleno (**19**), com uma pequena modificação no *work-up*: o produto foi insolúvel em  $\text{Et}_3\text{N}$ , assim, a mistura reacional foi filtrada em funil de *Buchner* lavando com  $\text{Et}_3\text{N}$  (50 mL). Um sólido branco permaneceu no filtro, o qual foi separado dos catalisadores através de coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $\text{CHCl}_3$ ). O sólido branco obtido foi recristalizado duas vezes em EtOH fornecendo o produto puro como um pó branco. Rendimento: 65%. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2850, 1612, 1497, 1470, 1256, 842. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,07 (m, 5H, Ar-H), 7,70 (m, 4H, Ar-H), 7,54 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz, Ar-H), 7,19 – 7,00 (m, 4H, Ar-H), 4,06 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,83 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,28 (s largo, 28H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 164,69; 163,72; 162,05; 158,11; 134,45; 132,06; 131,62; 129,33; 128,72; 128,35; 126,87; 126,68; 123,26; 119,86; 117,37; 116,04; 115,00; 106,61; 93,07; 88,32; 68,29; 68,14; 31,86; 29,55; 29,31; 29,18;

26,08; 25,99; 22,66; 14,08. Análise elementar para  $C_{46}H_{56}N_2O_3$ : Calcd. C, 80,66; H, 8,24; N, 4,09. Obtido: C, 80,11; H, 8,79; N, 4,07.

**1-Decil-4-(4-{4-[5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]-feniletinil}-fenil)-piperazina (38)**

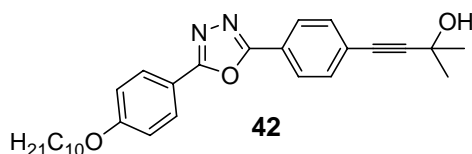


Este composto foi sintetizado seguindo procedimento descrito para **33**, usando 1-decil-4-(4-etinil-fenil)-piperazina (**26**), com similar *work-up* descrito para o composto **37**; Rendimento: 55% de um pó amarelo claro. Este composto pode ainda ser obtido em maior pureza se filtrado sob coluna cromatográfica de alumina básica (eluente  $CH_2Cl_2$ ). IV (KBr pastilha)  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : 2921, 2849, 2209 ( $C\equiv C$ , fraco), 1602, 1515, 1496, 1468, 1244, 840, 818. RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 8,09 – 8,04 (m, 4H, Ar-H), 7,62 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz, Ar-H), 7,44 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz, Ar-H), 7,01 (d, 2H,  $J = 9,2$  Hz, Ar-H), 6,87 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz, Ar-H), 4,03 (m, 2H,  $-CH_2O-$ ), 3,28 (t, 4H  $J = 5,2$  Hz,  $-CH_2NCH_2-$ ), 2,59 (t, 4H,  $J = 5,2$  Hz,  $-CH_2NCH_2-$ ), 2,37 (m, 2H,  $-CH_2NR_2$ ), 1,27 (s largo, 28H,  $-CH_2-$ ), 0,88 (m, 6H,  $-CH_3$ ). RMN de  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 165,32; 164,47; 162,71; 151,86; 133,52; 132,49; 129,37; 127,97; 127,31; 123,49; 116,76; 115,55; 113,02; 112,17; 93,98; 88,02; 68,98; 59,47; 53,53; 48,73; 32,56; 30,25; 29,99; 29,81; 28,26; 27,53; 26,68; 23,34; 14,77. Análise elementar para  $C_{46}H_{62}N_4O_2$ : Calcd. C, 78,59; H, 8,89; N, 7,97. Obtido: C, 78,55; H, 9,18; N, 7,95.



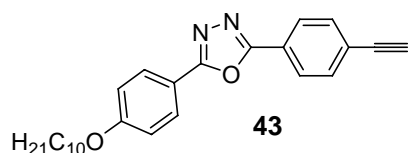
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **38** em  $\text{CDCl}_3$ .

**4-(4-(5-(4-(Deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (42)**



Em um balão de 3 bocas de 125 mL equipado com condensador, funil de adição e sob fluxo constante de Ar, uma mistura de composto **6** (2,63 g, 5,76 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (42,0 mg, 0,06 mmol), CuI (5,7 mg, 0,03 mmol), TPP (15,7 mg, 0,06 mmol) em  $\text{Et}_3\text{N}$  (50 mL) foi mantida a  $60^\circ\text{C}$  por 40 min sob agitação magnética. Então 2-metil-3-butin-2-ol (**9**) (0,95 mL, 8,64 mmol) foi adicionado e a mistura resultante foi agitada à temperatura de refluxo por mais 4 h. Depois de esfriar, a suspensão foi filtrada em funil de placa porosa sob leito de Celite (5 g) lavando com THF (150 mL). Os solventes foram evaporados para dar um pó amarelo com grau de pureza elevado. Rendimento: 2,21 g (84%), p.f.  $126,7^\circ\text{C}$ . IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 3369 (O-H), 2923, 2852, 1612, 1495, 1258, 1170, 843.

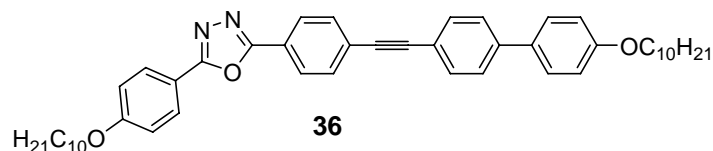
**2-(4-Deciloxifenil)-5-(4-etinilfenil)-1,3,4-oxadiazol (43)**



O intermediário alquínol **42** (2,0 g, 4,35 mmol) foi dissolvido em 40 mL de tolueno em um balão de 100 mL com aparato de micro-destilação. NaOH (0,5 g) foi adicionado e a mistura foi aquecida lentamente destilando acetona durante 4 h. O tolueno foi removido em rota-evaporador e o resíduo recristalizado em heptano fornecendo 1,2 g (69%) de um pó amarelo pálido, p.f.  $109,7^\circ\text{C}$ . IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 3273 ( $\equiv\text{H}$ ), 2956, 2918, 2850, 1610, 1496, 1478, 1260, 1177, 841. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,06 (m, 4 H, Ar-H), 7,63 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H, Ar-H), 7,01 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, Ar-H), 4,03 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3,24 (s, 1H,  $\equiv\text{H}$ ), 1,82 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,28 (s largo, 14H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$

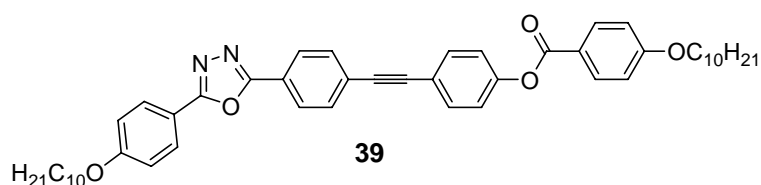
ppm: 165,5; 164,2; 162,8; 133,4; 129,4; 127,3; 126,0; 124,8; 116,6; 115,7; 83,4; 80,6; 69,0; 32,6; 30,2; 30,0; 29,8; 26,7; 23,4; 14,8.

### 2-[4-(4'-Deciloxibifenil-4-il-etinil)-fenil]-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol (36)



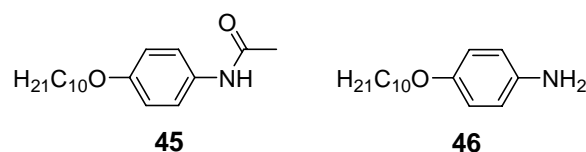
Para um balão de 3 bocas de 125 mL, equipado com condensador e funil de adição e sob atmosfera de Ar, foram transferidos o brometo de arila **13** (0,14 g, 0,36 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (25,5 mg, 0,036 mmol), CuI (3,4 mg, 0,018 mmol), TPP (10,0 mg, 0,036 mmol) em  $\text{Et}_3\text{N}$  (30 mL). Essa mistura foi mantida sob agitação magnética a temperatura de 60°C por 40 min. Alquino **43** (0,146 g, 0,36 mmol), dissolvido em 10 mL de THF, foi então adicionado gota-a-gota. Permitiu-se a reação se estender por mais 24 h sob refluxo e agitação vigorosa. Após o término, esperou-se a mistura atingir a temperatura ambiente e o precipitado foi filtrado lavando com  $\text{Et}_3\text{N}$  (50 mL). O produto insolúvel em  $\text{Et}_3\text{N}$  ficou no filtro como um sólido branco. Este sólido foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $\text{CHCl}_3$ ), e duas vezes recristalizado em EtOH. Rendeu 0,122 g (47%) de um pó branco pouco solúvel em solventes como  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou mesmo THF. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2849, 1609, 1494, 1474, 1303, 1258, 1175, 1013, 840. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,11 – 8,06 (m, 6H, Ar-H), 7,68 (m, 4H, Ar-H), 7,50 (m, 2H, Ar-H), 7,02 (m, 4H, Ar-H), 4,03 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,80 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,27 (s largo, 28H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,87 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). Análise elementar para  $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_3$ : Calcd. C, 81,09; H, 8,22; N, 3,94. Obtido: C, 81,04; H, 8,29; N, 3,87.

### 4-Deciloxibenzoato de 4-{4-[5-(4-deciloxfenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]-feniletinil}-fenila (39)



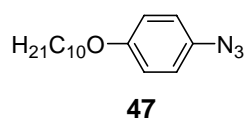
Este composto foi obtido pelo acoplamento de Sonogashira entre arilacetileno **43** e 4-iodeto de arila **30** usando o mesmo procedimento descrito acima para obtenção do composto **36**. Rendimento após recristalização em EtOH: 61%. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2954, 2918, 2850, 1724 (C=O), 1609, 1497, 1252, 841. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,08 (m, 6H, Ar-H), 7,69 – 7,60 (m, 4H, Ar-H), 7,25 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz, Ar-H), 7,01 (m, 4H, Ar-H), 4,05 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,81 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1,28 (s largo, 28H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,88 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 165,1; 164,8; 164,0; 163,9; 151,5; 133,6; 132,7; 129,1; 128,8; 127,1; 123,8; 122,8; 121,9; 116,3; 116,2; 115,7; 113,9; 91,8; 88,9; 68,6; 68,5; 32,1; 29,8; 29,6; 29,5; 29,3; 26,2; 22,9; 14,3. Análise elementar para  $\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_5$ : Calcd. C, 77,95; H, 7,74; N, 3,71. Obtido: C, 77,48; H, 7,56; N, 3,73.

#### 4-Deciloxiacetanilida (**45**) e 4-deciloanilina (**46**)



Intermediários **45** e **46** foram preparados conforme descrito anteriormente na literatura.<sup>125</sup>

#### 1-Azido-4-deciloxi-benzeno (**47**)



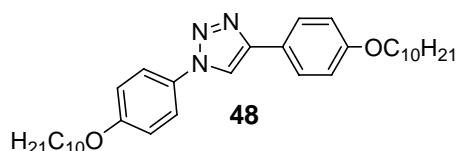
4-*N*-deciloanilina (**46**) 8,03 g (32,14 mmol) foi dissolvida em  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) e  $\text{HCl}_{\text{conc}}$ . (20 mL) em um béquer de 250 mL. A solução foi então resfriada a 0 °C usando banho de gelo, e então  $\text{NaNO}_2$  (2,37 g, 34,33 mmol) dissolvido em  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) foi adicionado lentamente sob agitação vigorosa. A mistura foi agitada por 10 min. e uma solução de  $\text{NaN}_3$  (2,09 g, 32,25 mmol) em  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) foi lentamente adicionada mantendo-se a temperatura abaixo de 2 °C (mediu-se dentro da mistura reacional). A suspensão resultante foi agitada vigorosamente por mais 20 min. e então as fases foram separadas. A fase aquosa foi extraída com éter etílico (3 x

50 mL). Juntou-se as fases orgânicas, secou-se sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o solvente foi evaporado em rota-evaporador. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente hexano), fornecendo o produto como um óleo amarelo. Rendimento: 6,51g (73%). IV (KBr filme)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 2926, 2855, 2111 ( $\text{N}_3$ ), 1503, 1464, 1283, 1244, 825  $\text{cm}^{-1}$ .

### Procedimento geral para síntese dos compostos finais (48-52)

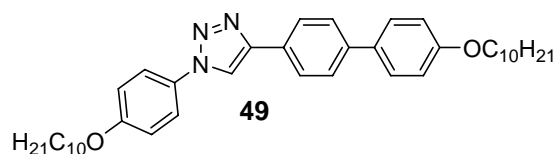
Em um balão de 50 mL juntou-se o alquino terminal apropriado (0,677 mmol), CuI (6 mg, 0,067 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (9  $\mu\text{L}$ , 0,067 mmol) e 20 mL de etanol/ $\text{H}_2\text{O}$  1:1 e a mistura foi agitada vigorosamente por 30 min. Então, 1-azido-4-deciloibenzeno (**47**) (0,186 g, 0,677 mmol) dissolvido em 5 mL de etanol/ $\text{H}_2\text{O}$  1:1 foi adicionado gota-a-gota e a mistura heterogênea resultante foi mantida a 60 °C por 48 h. Depois de esfriar, a suspensão foi vertida em  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL). O sólido foi filtrado lavando com  $\text{H}_2\text{O}$  e recristalização desse em heptano forneceu um pó branco.

#### 1,4-Bis-(4-deciloibifenil)-1*H*-[1,2,3]-triazol (**48**)

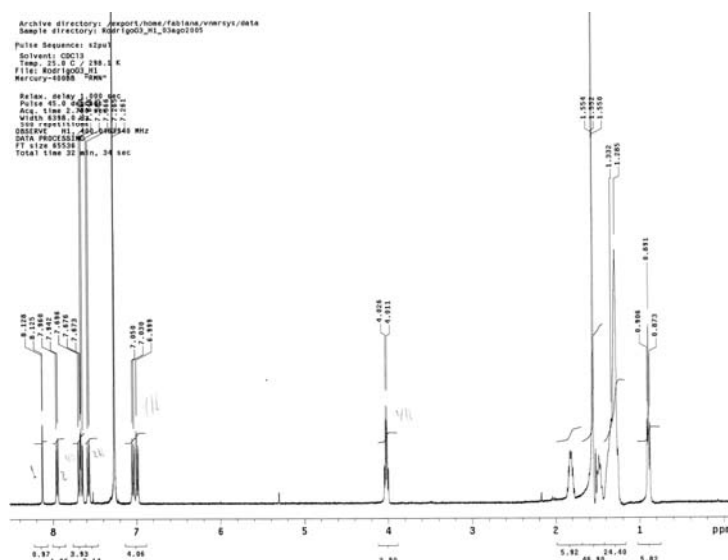


Yield: 0,353 g (98%). IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$ : 3108, 2921, 2853, 1617, 1561, 1521, 1470, 1304, 1254, 1030, 818  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 0,90 (m, 6 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,27 (m, 24 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,45 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,80 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,00 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,97 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,02 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,63 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,65 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2 H, Ar-H), 8,00 (s, 1H,  $\text{HC}=\text{C}$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 14,27; 14,36; 22,83; 22,92; 25,92; 26,29; 29,38; 29,51; 29,56; 29,65; 29,82; 31,80; 32,13; 68,34; 68,71; 115,10; 115,51; 117,22; 122,32; 123,10; 127,32; 130,65; 148,37; 159,60. Análise elementar para  $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_2$ : C, 76,50; H, 9,63; N, 7,87; Obtido: C, 76,45; H, 9,41; N, 7,83.

#### 4-(4'-Deciloibifenil-4-il)-1-(4-deciloibifenil)-1*H*-[1,2,3]-triazol (**49**)

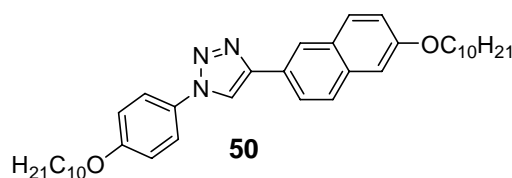


Rendimento: 0,305 g (74%). IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3112, 2918, 2849, 1606, 1524, 1472, 1256, 1032, 814  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 0,89 (m, 6 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,28 (m, 28 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,84 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,02 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,92 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2 H, Ar-H), 6,96 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,50 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,58 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,61 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,87 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2 H, Ar-H), 8,05 (s, 1 H,  $\text{HC}=\text{C}$ ). Análise elementar para  $\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_2$ : C, 78,77; H, 9,09; N, 6,89. Obtido: C, 78,42; H, 8,89; N, 6,98.



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **49** em  $\text{CDCl}_3$ .

#### 4-(6-Deciloxinaftalen-2-il)-1-(4-deciloxyfenil)-1H-[1,2,3]-triazol (**50**)



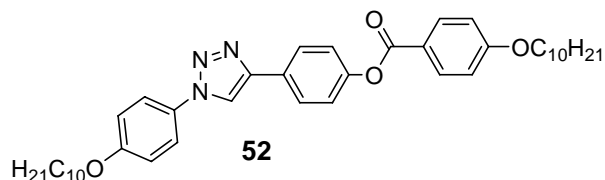
Yield: 0,315 g (80%). IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3120, 2918, 2851, 1613, 1520, 1468, 1252, 1045, 814  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 0,89 (m, 6 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,28 (m, 22 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,49 (m, 6 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,84 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,02 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2 H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,09 (t,  $J$



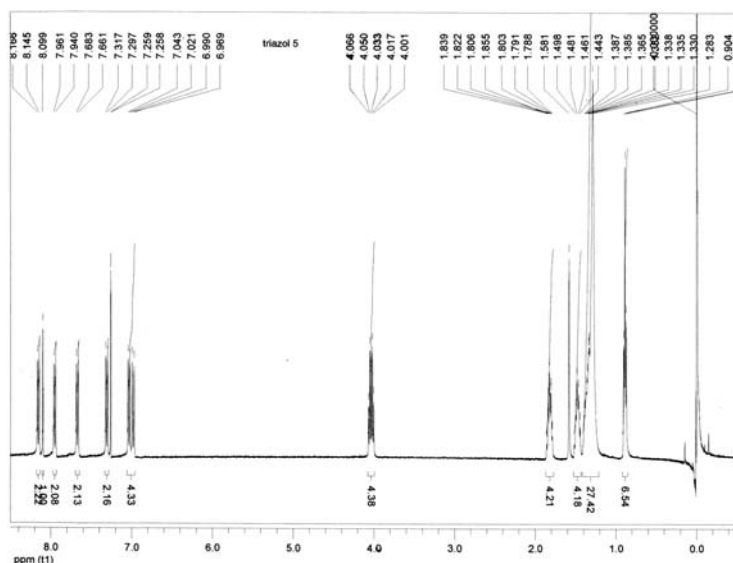


14,36; 22,93; 26,24; 27,10; 27,85; 29,41; 29,60; 29,83; 32,15; 48,93; 53,42; 59,10; 68,71; 115,49; 116,07; 116,95; 121,72; 122,32; 126,96; 130,70; 148,54; 151,47; 159,55. Análise elementar para  $C_{38}H_{59}N_5O$ : C, 75,83; H, 9,88; N, 11,64. Obtido: C, 75,42; H, 9,53; N, 11,33.

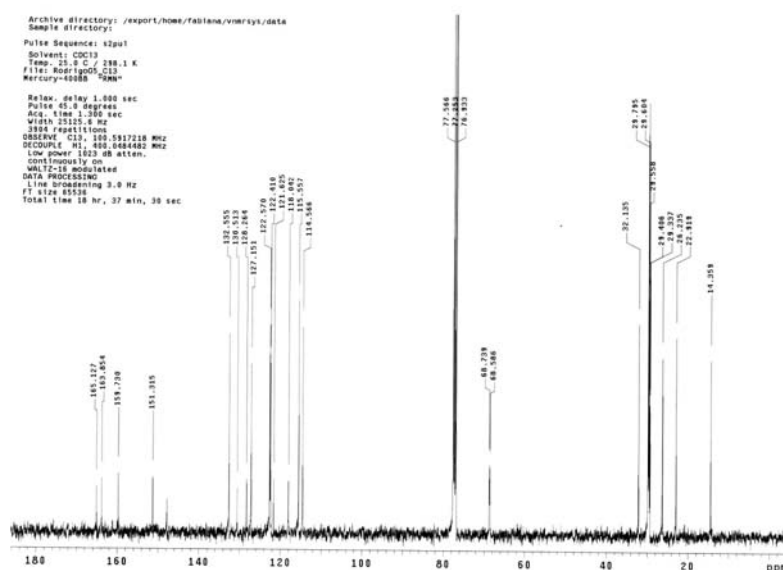
**Fenil 4-[1-(4-deciloifenil)-1*H*-[1,2,3]-triazol-4-il]- 4-deciloibenzoato (52)**



Rendimento: 0,247 g (56%). IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3100, 2953, 2919, 2849, 1733 (C=O), 1607, 1522, 1494, 1288, 1256, 1170, 1024, 815  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm = 0,88 (t,  $J = 6,4$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,28 (m, 24 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,48 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,82 (q,  $J = 6,8$  Hz, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,03 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,97 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,03 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,30 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,67 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2 H, Ar-H), 7,95 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2 H, Ar-H), 8,09 (s, 1 H,  $-\text{HC}=\text{C}$ ), 8,15 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2 H, Ar-H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14,36; 22,92; 26,23; 29,34; 29,41; 29,56; 29,60; 29,79; 32,13; 68,59; 68,74; 114,57; 115,56; 118,04; 121,62; 122,41; 122,57; 127,15; 128,26; 130,51; 132,55; 148,00; 151,31; 159,73; 163,85; 165,13. Análise elementar para  $C_{41}H_{55}N_3O_4$ : C, 75,31; H, 8,48; N, 6,43. Obtido: C, 75,38; H, 8,08; N, 6,65.

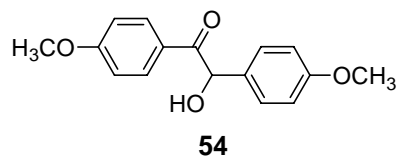


Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **52** em  $\text{CDCl}_3$ .



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **52** em  $\text{CDCl}_3$ .

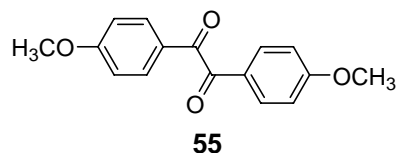
### 2-Hidroxi-1,2-bis(4-metoxifenil)etanona (Anisoína) (**54**)



Para um balão de 250 mL equipado com condensador foram transferidos o 4-metoxibenzaldeído (**53**) ( 50 mL, 412 mmol), KCN (11,12 g, 171 mmol), 75 mL de etanol e 45 mL de água destilada. A mistura foi aquecida à temperatura de refluxo sob agitação por 5 horas. Ao término da reação, a mistura foi resfriada em banho de gelo e então transferida para um funil de separação, lavada com diclorometano (3 x 50 mL). A fase orgânica foi evaporada em rota-evaporador fornecendo o produto bruto como uma “pasta”. Essa foi filtrada em funil de büchner e o sólido lavado com água fria e um pouco de hexano. O sólido obtido foi recristalizado em hexano rendendo um sólido amarelo pálido (21,12 g, 37,7 %), p.f. 107-110 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3466 (OH), 2939, 2922, 2834, 1668 (C=O), 1607, 1598, 1572, 1516, 1454, 1387, 1336, 1181, 1117, 1078. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 3,75 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3,82 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 4,58 (d,  $J$  = 6,0 Hz, 1H, -O-H), 5,85 (d,  $J$  = 6,0 Hz, 1H, HOC-

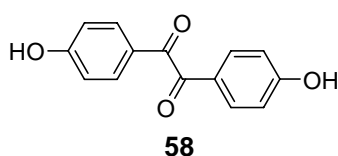
H), 6,85 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 6,87 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 7,25 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 7,90 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H).

### 1,2-Bis(4-metoxifenil)etano-1,2-diona (Anisil) (55)



Em um balão de 250 mL equipado com condensador foram misturados a anisoína (**54**) (11 g, 40,44 mmol),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (45 g, 180 mmol), 20 mL de água destilada e 62 mL de piridina. Essa mistura foi mantida em forte agitação sob aquecimento em banho-maria ( $\approx 70$  °C) por 4 horas. Após este período, a mistura foi resfriada em banho de gelo e o precipitado amarelo formado foi filtrado em funil de Büchner e lavado  $\text{H}_2\text{O}$ . Rendimento: 10,29 g (93,9 %). P.f. 132-132,7 °C (lit. 131-132 °C)<sup>109</sup>. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$ : 2953, 2846, 1655 (C=O), 1598, 1567, 1505, 1419, 1315, 1262, 1222, 1158, 1013. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  ppm: 3,88 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ -), 6,97 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 7,94 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H).

### 1,2-Bis(4-hidroxifenil)etano-1,2-diona (58)



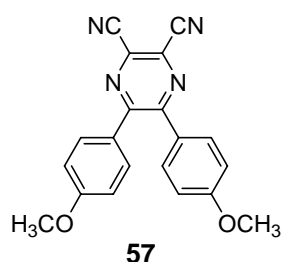
Para um balão de 250 mL equipado com condensador foram transferidos o anisil **55** (4,01, 14,86 mmol) e ácido acético (40 mL). HBr (40 mL, 48% aquoso) foi adicionado e a mistura aquecida sob refluxo ( $\approx 130$  °C) por 48 h. Com o término da reação, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente, vertida em  $\text{H}_2\text{O}$  (400 mL), havendo formação de um precipitado acinzentado. À solução aquosa foi então adicionado NaOH (15 % aquoso) até dissolução completa do precipitado ( $\approx 380$  mL). Essa solução foi lavada com éter etílico (2 x 80 mL). A fase aquosa foi enfim acidificada com HCl até haver a precipitação do produto, o qual foi filtrado em funil de Büchner. O rendimento obtido foi de 2,64 g (73,4 %). P.f. 242-249 °C. IV

(KBr pastilha)  $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$ : 3256 (OH), 1650 (C=O), 1592, 1509, 1439, 1368, 1224, 1164. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,01 (d,  $J = 5,2$ , 4H, Ar-H), 7,84 (d,  $J = 5,2$  Hz, 4H, Ar-H), 7,50 (s largo, O-H, 2H).

### Síntese do anel 2,3-dicianopirazina

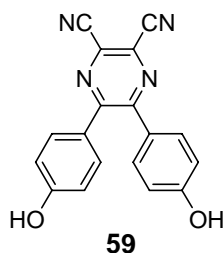
Para um balão de 50 mL foram transferidos composto **55** ou **58** (10 mmol), diaminomaleonitrila (**56**) (1.3 g, 12 mmol) e quantidade catalítica de ácido *p*-toluenosulfônico em metanol (20 mL). A mistura foi aquecida a refluxo por 12 h. Após término, o meio reacional foi deixado resfriar à temperatura ambiente havendo precipitação de um sólido amarelo. O precipitado foi filtrado em funil de buchner e lavado com metanol gelado, fornecendo o produto bruto na forma de um pó amarelo claro.

### 2,3-Diciano-5,6-bis(4-metoxifenil)pirazina (**57**)



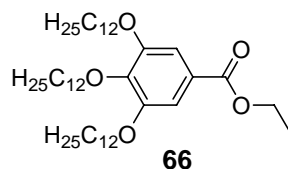
O sólido foi purificado por recristalização em acetonitrila fornecendo cristais em forma de agulha. Monocristais foram obtidos pela recristalização em metanol. Rendimento: 85%; p.f. 190,2-190,6 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$ : 2967, 2838, 2233 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1603, 1504, 1376, 1260, 1175, 1024, 840. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 3,85 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6,87 (d,  $J = 6,8$  Hz, 4H, Ar-H), 7,54 (d,  $J = 6,8$  Hz, 4H, Ar-H). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 55,7; 113,7; 114,5; 127,9; 128,9; 131,7; 154,5; 162,2. Análise elementar para  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ : Calcd. C, 70,17; H, 4,12; N, 16,37. Obtido: C, 69,89; H, 4,15; N, 16,18 %.

### 2,3-Diciano-5,6-bis(4-hidroxifenil)pirazina (**59**)



O produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente hexano/acetato de etila 1:1). Rendimento: 78%; p.f. 185 °C (dec.). IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2967, 2838, 2233 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1603, 1504, 1376, 1260, 1175, 1024, 840. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 6,86 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 7,50 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 9,10 (s, 2H, ArO-H). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 114,3; 115,7; 127,6; 129,0; 131,9; 154,8; 160,2. Análise elementar para  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ : Calcd. C, 68,79; H, 3,21; N, 17,83. Obtido: C, 68,70; H, 3,45; N, 17,49%. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%):  $[\text{M}^+]$  314 (88%),  $[\text{M}^++1]$  315 (19%),  $[\text{M}^++2]$  316 (2%),  $[\text{M}^+-1]$  313 (49%), 297 (28%), 119 (100%).

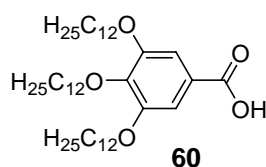
### 3,4,5-Trisdodeciloxibenzoato de etila (66)



Para um balão de 1L equipado com condensador contendo na extremidade tubo secante com  $\text{CaCl}_2$ , foram transferidos galato de etila (**65**) (19,8 g, 0,1 mol), butanona (300 mL),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (82,8 g, 0,6 mol), TBAB (1,61 g, 5 mmol) e por fim 1-bromododecano (75,04 mL, 0,312 mol). A mistura resultante foi aquecida à temperatura de refluxo sob agitação constante por 3 h, quando CCD (eluente: hexano/ $\text{AcOEt}$  9:1) indicou o término da reação. O solvente foi evaporado a  $\frac{3}{4}$  do volume em rota-evaporador e então foi adicionado éter etílico (300 mL) e  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL). A fase etérea foi recolhida e lavada com  $\text{HCl}$  (60 mL, 1,0 M) e depois solução de  $\text{NaCl}_{\text{sat}}$ . (60 mL). A fase orgânica foi concentrada fornecendo um óleo amarelo que solidificou após alguns minutos. Para purificação: o sólido foi aquecido em banho-maria até

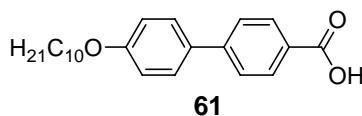
fundir sendo vertido sobre 500 mL de metanol. Agitação vigorosa dessa mistura por 2 h transformou os clusters amarelos em um precipitado branco que foi filtrado. Rendeu 68,4 g (97,43 g, 97 %), p.f. 40,9 – 41,2 °C (lit. 43,2 – 43,8 °C)<sup>110</sup>. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 2920, 2851, 1713 (C=O), 1588, 1464, 1432, 1332, 1221, 1118, 1033, 760.

### Ácido 3,4,5-trisdodeciloibenzóico (60)



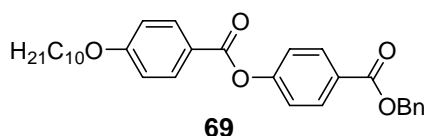
3,4,5-Trisdodeciloibenzoato de etila (**66**) (10 g, 14,24 mmol) foi suspenso em 30 mL de etanol em um balão de 100 mL equipado com condensador de refluxo. Acrescentou-se NaOH (em pastilhas 0,643 g, 16,07 mmol) e a mistura foi refluxada por 2 h. Esfriou-se a solução em banho de gelo, e acidificou-se com HCl (1,42 mL 12 M). A solução foi aquecida a 45 °C formando um precipitado que foi filtrado e lavado com H<sub>2</sub>O. O precipitado foi dissolvido em diclorometano para remover sais inorgânicos e filtrado em funil de placa porosa com leite de silica-gel lavando com diclorometano. Remoção do solvente por evaporação em rota-evaporador levou a obtenção de um sólido branco puro. Rendimento 8,66 g (90 %), p.f. 53,5 – 58,0 °C (lit. 57,5 – 58 °C)<sup>110</sup>. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3300 – 2600 (COOH), 2921, 2851, 1685 (C=O), 1586, 1431, 1332, 1231, 1121, 978, 727. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  ppm: 7,32 (s, 2H, Ar-H), 4,03 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 1,85 – 1,73 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1,48 – 1,26 (m, 54H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t, 9H, -CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  ppm: 171,85 (C=O); 152,86; 143,12; 123,64; 108,52; 73,57 (*p*-CH<sub>2</sub>O-); 69,17 (*m*-CH<sub>2</sub>O-); 31,95; 30,35; 29,73; 29,67; 29,42; 29,28; 26,10; 22,72; 14,14.

### Ácido 4'-deciloxi-4-bifenilcarboxílico (61)



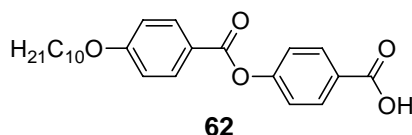
Ácido preparado seguindo procedimento já descrito na literatura.<sup>79</sup>

#### 4-(4-Deciloxibenzoiloxi)benzoato de benzila (**69**)



Em um balão de 3 bocas de 125 mL equipado com condensador e sob atmosfera inerte de Ar, ácido 4-deciloibenzóico (**28**) (8,17 g, 29,4 mmol) foi dissolvido em 100 mL de diclorometano seco. DCC (6,66 g, 32,3 mmol) e quantidade catalítica de DMAP foram acrescentados e a mistura foi agitada a temperatura ambiente por 10 min. Assim, 4-hidroxibenzoato de benzila (**68**) (6,70 g, 29,4 mmol) foi adicionado e a mistura resultante ficou sob agitação constante a temperatura ambiente durante 12 h. A suspensão foi filtrada em funil de Büchner lavando com diclorometano. A fase orgânica foi transferida para um funil de separação e lavada com ácido acético (2 x 60 mL, 5 %), com NaOH (2 x 60 mL, 5 %) e por fim H<sub>2</sub>O (3 x 60 mL). A fase orgânica foi seca sob Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o solvente evaporado fornecendo o produto bruto que foi purificado por cromatografia em coluna de sílica-gel (eluente CHCl<sub>3</sub>). Rendimento: 10,96 g (76,4 %), p.f. 62-65 °C (lit 62-63 °C)<sup>111</sup>. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}$  cm<sup>-1</sup>: 2919, 2851, 1717 (C=O), 1603, 1506, 1459, 1383, 1267, 1207, 1164, 1067, 1012.

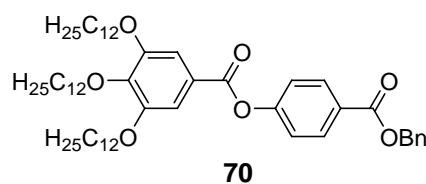
#### Ácido 4(4-deciloibenziloiloxi)benzóico (**62**)



Em um hidrogenador, uma mistura de composto **69** (10,91 g, 22,36 mmol), 1,4-dioxano (100 mL) e Pd/C 5% (2,25 g) foi mantida em 40 °C e agitação sob atmosfera de H<sub>2</sub>. A

hidrogenação catalítica foi realizada até término de consumo de  $H_2$ . Em seguida a solução foi filtrada e o solvente evaporado em rota-evaporador. O produto foi então recristalizado em etanol fornecendo um pó branco (8,36 g, 94%). P.f. (Cristal Líquido): Cr – 126,9 °C – SmC – 206,0 °C – N – 218,6 °C – I (lit.<sup>111</sup> Cr 120 SmC 209 N 220.5 °C I). IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$ : 2920, 2852, 2551, 1736 (C=O), 1690 (C=O), 1603, 1508, 1466, 1425, 1260, 1205, 1163, 1067, 1012. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,90 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,29 – 1,48 (s largo, 14H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,80 – 1,85 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,06 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,99 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 7,35 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 8,16 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 8,21 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 10,43; 18,99; 22,72; 25,37; 25,66; 25,85; 28,19; 64,68; 110,70; 117,21; 118,31; 122,92; 128,18; 128,72; 151,80; 160,10; 160,65; 167,20.

#### 4-(3,4,5-Trisdodeciloibenzoiloxi)benzoato de benzila (70)

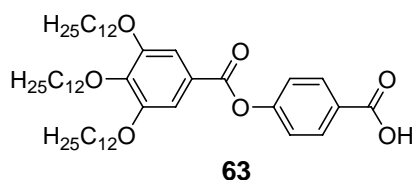


Em um balão de 3 bocas de 125 mL equipado com condensador e sob atmosfera de Ar foram reunidos ácido 3,4,5-trisdodeciloibenzoico (**60**) (3,72 g, 5,52 mmol), DCC (1,25 g, 6,06 mmol) e quantidade catalítica de DMAP em 50 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco. Essa mistura foi agitada a temperatura ambiente por 10 min. e então 4-hidroxibenzoato de benzila (**68**) (1,26 g, 5,52 mmol) foi adicionado. O meio reacional foi mantido sob agitação constante a temperatura ambiente durante 12 horas. Após esse período a solução foi filtrada em funil de Büchner sendo o sólido retido lavado com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A fase orgânica foi lavada ácido acético (5 %, 2x 50 mL) e NaOH (5 %, 2x50mL), formando uma grande e persistente emulsão. Em seguida a fase orgânica foi lavada mais  $\text{H}_2\text{O}$  (2x50mL) e seca sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . O solvente foi então concentrado fornecendo o produto bruto que foi purificado por cromatografia em coluna



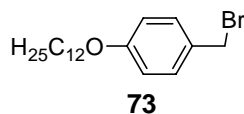
(sílica-gel, eluente:  $\text{CHCl}_3$ ). Rendimento: 3,91 g (80 %), p.f. 46,8-47,3 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 2921, 2850, 1717 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1593, 1431, 1340, 1276, 1198, 1120, 1005. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,87 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1,26 (s largo, 54H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,75 – 1,85 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,05 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 5,39 (s, 2H,  $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,27 – 7,47 (m, 9H, Ar-H), 8,16 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,11; 22,68; 26,06; 29,26; 29,35; 29,55; 29,61; 29,64; 29,68; 29,72; 30,72; 31,91; 66,84; 69,25; 73,60; 108,55; 121,88; 123,34; 127,65; 128,20; 128,30; 128,62; 131,33; 135,91; 143,17; 152,97; 154,82; 164,52; 165,71.

#### Ácido 4-(3,4,5-trisdodeciloxi)benzoiloxi)benzóico (63)



Para a eliminação do grupo protetor benzila foi seguido o mesmo procedimento para obtenção do composto **62**. Recristalização em etanol forneceu 3,01 g (94%), p.f. 83,5-84,8 °C (lit. 87 °C)<sup>111</sup>. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 2924, 2850, 2551, 1730 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1690 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1595, 1500, 1460, 1428, 1334, 1301, 1199, 1122, 951, 854. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1,26 (s largo, 54H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,76 – 1,85 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,07 (m, 6H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,32 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (s,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H), 8,20 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Ar-H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,37; 22,94; 26,29; 26,32; 29,51; 29,61; 29,63; 29,81; 29,88; 29,91; 29,95; 29,98; 30,58; 32,17; 69,51; 73,87; 108,82; 122,29; 123,52; 126,91; 132,15; 143,48; 153,25; 155,67; 164,72.

#### Brometo de 4-dodeciloxi)benzila (73)



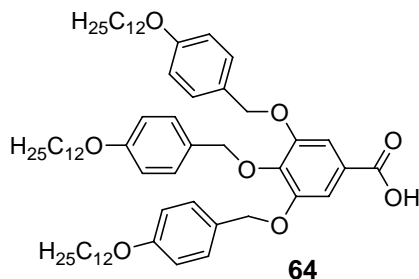
*Alquilação:* 4-hidroxibenzaldeído (**71**) (12,2 g, 0,1 mol),  $K_2CO_3$  (55,3 g, 0,4 mol) e 1-bromododecano (24,9 g, 0,1 mol) foram transferidos para um balão de 500 mL contendo butanona (100 mL) e a mistura resultante foi aquecida sob refluxo por 18 h. Após esfriar a suspensão foi filtrada e o filtrado concentrado em rota-evaporador. O resíduo resultante foi dissolvido em 80 mL de éter etílico transferido para um funil de separação e lavado com solução aquosa de NaOH 10% (4x de 30 mL),  $NaCl_{sat.}$  (2x de 30 mL) e finalmente  $H_2O$  (2x de 30 mL). A fase orgânica foi concentrada fornecendo um óleo amarelo que foi usado para a próxima etapa sem mais purificações. Rendimento: 28,4 g, 98%. Caracterização: IV (filme)  $\nu_{max} cm^{-1}$ : 3072, 2926, 2854, 2732 (H-CO), 1694 (C=O).

*Redução carbonila:* 4-dodeciloxybenzaldeído (28 g, 96,55 mmol) foi solubilizado em 100 mL de metanol em um balão de 250 mL. Então  $NaBH_4$  (2,81 g, 74,26 mmol) foi adicionado e a suspensão agitada à temperatura ambiente por 1,5h. HCl 5% foi adicionado até pH levemente ácido e então, com a adição de 150 mL de água precipitou um sólido branco que foi filtrado, lavado com água e seco em dessecador e usado assim para próxima etapa. Álcool 4-dodeciloxybenzílico (**72**), Rendimento: 26,22 g (93%), p.f. 66,3-67,1 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{max} cm^{-1}$ : 3326 (OH), 2956, 2918, 2850, 1512, 1256.

*Reação com  $PBr_3$ :* Em um balão de 250 mL sob fluxo contínuo de Ar, Álcool 4-dodeciloxybenzílico (**72**) (10 g, 34,24 mmol) foi dissolvido em éter etílico (90 mL) e a mistura mantida resfriada sob banho de gelo. Então, via funil de adição,  $PBr_3$  (1,6 mL, 17,12 mmol) foi adicionado lentamente, e a mistura reacional mantida sob agitação constante. Após término da adição, permitiu-se o meio chegar à temperatura ambiente e agitou-se por mais 1h. Fez-se novo banho de gelo, e cuidadosamente metanol (15 mL) foi adicionado seguido por água (60 mL). As fases foram separadas em funil de separação, sendo a fase etérea lavada com solução saturada de  $NaHCO_3$  (2 x 45 mL) e água (1 x 45 mL). A fase orgânica foi seca sob  $Na_2SO_4$  e concentrada fornecendo um sólido branco puro de brometo de 4-

dodeciloxibenzila (**73**), rendimento: 10,57 g, 87%, p.f. 44,0 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3034, 2924, 2854, 1610, 1582, 1390.

**Ácido 3,4,5-tris-(4-dodeciloxibenziloxi)benzóico (**64**)**



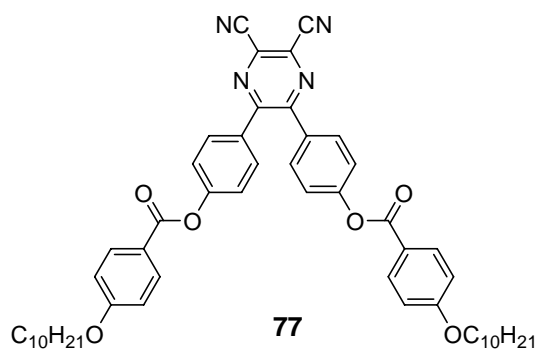
Em um balão de 250 mL equipado com entrada e saída de gás inerte (Ar), brometo de 4-dodeciloxibenzila (**73**) (10 g, 28,17 mmol) foi dissolvido em butanona (100 mL) e essa solução foi purgada com Ar durante 20 min. Então galato de etila (**65**) (1,86 g, 9,39 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anidro (7,78 g, 56,34 mmol) e uma quantidade catalítica de 18-coroa-6-éter foram adicionados e a mistura resultante foi aquecida sob refluxo e agitação constante por 12 h. Após resfriamento, suspensão foi filtrada e o filtrado diluído com éter etílico e transferido para um funil de separação. A fase orgânica foi lavada na sequência com água (2 x 300 mL), HCl 5% (1 x 100 mL), água (1 x 300 mL) e  $\text{NaCl}_{\text{sat.}}$  (1 x 100 mL). A fase orgânica foi separada, seca sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e concentrada em rota-evaporador fornecendo o produto bruto que foi usado a seguir para hidrólise sem purificações. Para o balão contendo o produto bruto, foram adicionados 70 mL de etanol 95% e KOH (3,53 g, 63,0 mmol) e a mistura refluxada por mais 2 h. A mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e o precipitado formado foi filtrado lavando-se com etanol gelado. O precipitado foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL e dissolvido em 100 mL de THF e HCl 1M foi gotejado sobre a solução sob agitação até pH 1,0. A mistura foi vertida em éter etílico (250 mL), transferido para funil de separação e lavado com água (2 x 100 mL) e  $\text{NaCl}_{\text{sat.}}$  (1 x 100 mL). A fase orgânica foi seca sob  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e concentrada em rota-evaporador fornecendo um sólido branco que foi purificado por recristalização em hexano. Rendimento: 5,30 g (57%),

p.f. (cristal líquido), Cr 59,56 °C Col<sub>H</sub> 144,43 °C I. (lit.<sup>115a</sup> Cr 64,6 °C Col<sub>H</sub> 143,8 °C I). IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3440-2600 (COO-H), 2924, 2857, 1686 (C=O), 1244, 1123. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 7,42 (s, 2 H, Ar-H), 7,33 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 4 H, Ar-H), 7,24 (d sobreposto ao sinal do CHCl<sub>3</sub>, 2H, Ar-H), 6,90 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 4 H, Ar-H), 6,75 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 2 H, Ar-H), 5,05 e 5,03 (2 s, 6H, ArCH<sub>2</sub>OAr), 3,97 e 3,91 (2 t, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Ar), 1,78 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Ar), 1,45 e 1,28 (2 s largos, 54 H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (t, 9H, -CH<sub>3</sub>).

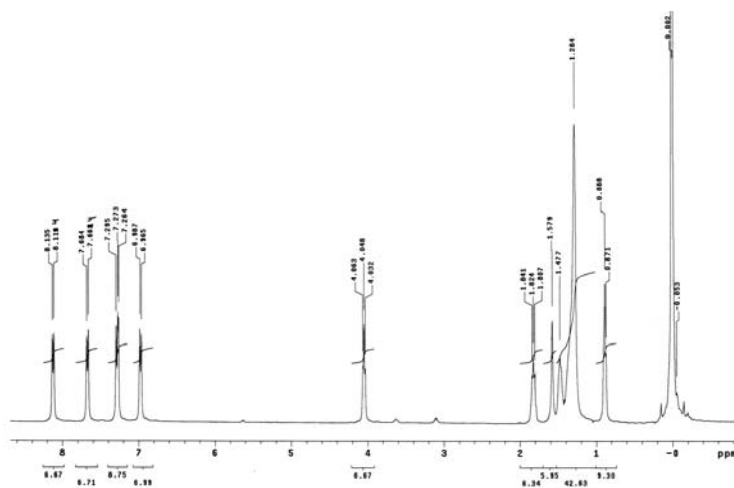
### Procedimento para esterificação dos compostos finais 77-79.

Em um balão de 50 mL equipado com condensador e tubo secante com cloreto de cálcio, uma mistura do correspondente ácido carboxílico **28**, **60** ou **61** (2 mmol) e SOCl<sub>2</sub> (0,19 mL, 2,6 mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) foi aquecida a refluxo por 4 h. Após término, deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente. O solvente e o excesso de SOCl<sub>2</sub> foram evaporados em rota-evaporador fornecendo os correspondentes cloretos de ácido, os quais foram usados imediatamente, não sendo necessária sua purificação. Para um balão de três bocas com fluxo contínuo de Ar foi transferido o difenol **59** (0,314 g, 1 mmol) dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) e Et<sub>3</sub>N (5 mL). Então, o respectivo cloreto de ácido em 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foi adicionado lentamente através de funil de adição. A mistura resultante foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 20 h. em média, passando de uma solução avermelhada para uma solução levemente alaranjada. Os solventes foram evaporados em rota-evaporador rendendo os produtos brutos.

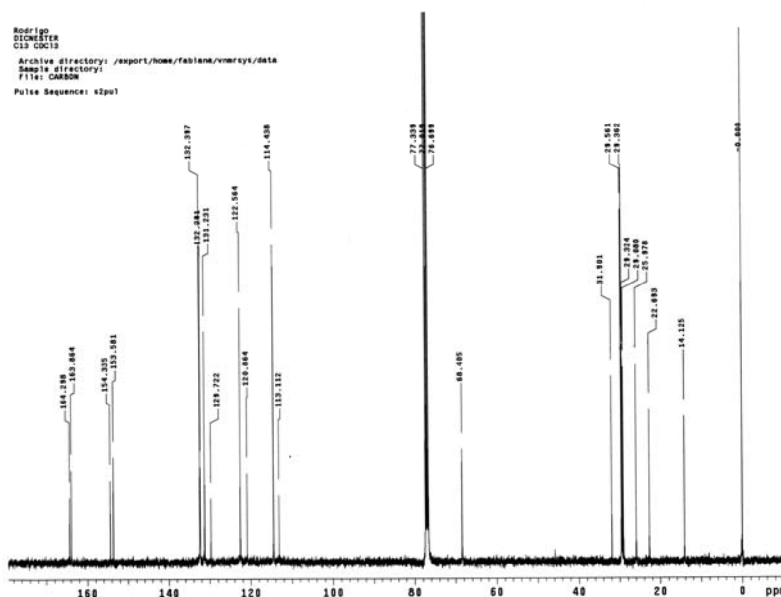
### 2,3-Diciano-5,6-bis-4-(4-deciloibenzoiloxi)fenil pirazina (77)



O produto foi purificado por recristalização em acetonitrila, pó amarelo claro, rendimento: 89%; p.f. 113,6 – 115,0 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2850, 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , fraco), 1736 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1602, 1507, 1377, 1256, 1202, 1159, 1058. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (t, 9H, - $\text{CH}_3$ ), 1,28 – 1,47 (largo, 28H, - $\text{CH}_2$ -), 1,82 (m, 4H, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -), 4,04 (t, 4H, - $\text{CH}_2\text{O}$ -), 6,97 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 7,28 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H sobreposição com o sinal do solvente, Ar-H), 7,67 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 8,12 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,12; 22,69; 25,98; 29,08; 29,32; 29,36; 29,56; 31,90; 68,40; 113,1; 114,4; 120,8; 122,5; 129,7; 131,2; 132,3; 132,4; 153,6; 154,3; 163,9; 164,3. Análise elementar para  $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_6$  : Calcd. C, 74,79; H, 7,00; N, 6,71. Obtido: C, 74,33; H, 7,04; N, 6,60 %.

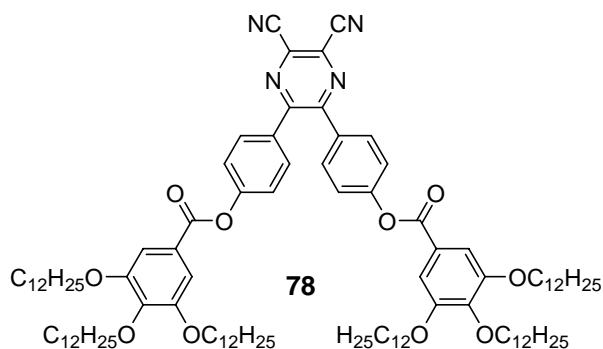


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **77** em  $\text{CDCl}_3$ .



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **77** em  $\text{CDCl}_3$ .

**2,3-Diciano-5,6-bis-4-(3,4,5-tridodeciloibenzoiloxi)fenil pirazina (78)**



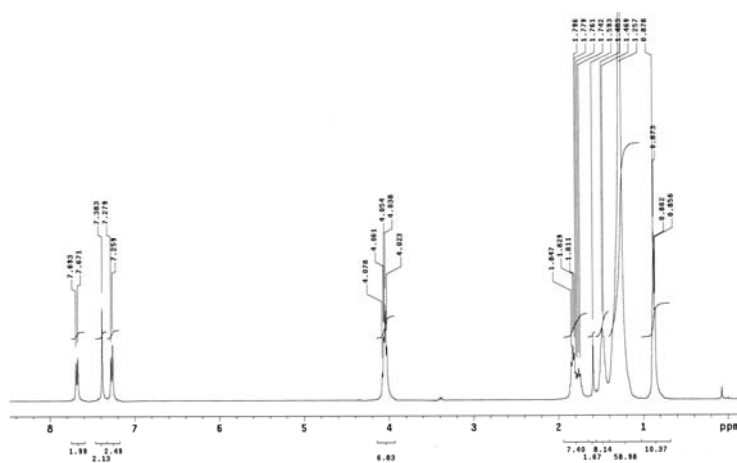
O produto bruto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). O produto puro foi obtido como uma cera amarelo claro, rendimento: 67%; p.f. 52,5 – 55,4 °C.

IV (filme)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2854, 1724 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1591, 1504, 1433, 1331, 1179, 1111, 945.

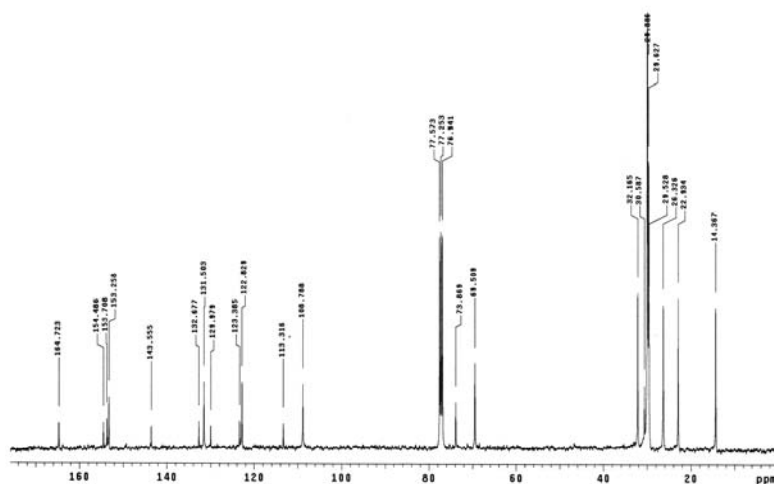
RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,87 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,25 – 1,48 (largo, 108H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,81 – 1,85 (m, 12H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,02 – 4,08 (m, 12H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,27 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H sobreposição com sinal do  $\text{CDCl}_3$ , Ar-H), 7,38 (s, 4H, Ar-H), 7,68 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,36; 22,93; 26,32; 29,53; 29,62; 29,88; 30,58; 32,16; 69,51; 73,87; 108,8; 113,3; 122,8; 123,4; 129,9; 131,5; 132,7; 143,5; 153,2; 153,7; 154,5; 164,7.

Análise elementar para  $C_{104}H_{162}N_4O_{10}$ : Calcd. C, 76,71; H, 10,03; N, 3,44. Obtido: C, 76,24; H, 10,35; N, 3,22 %.

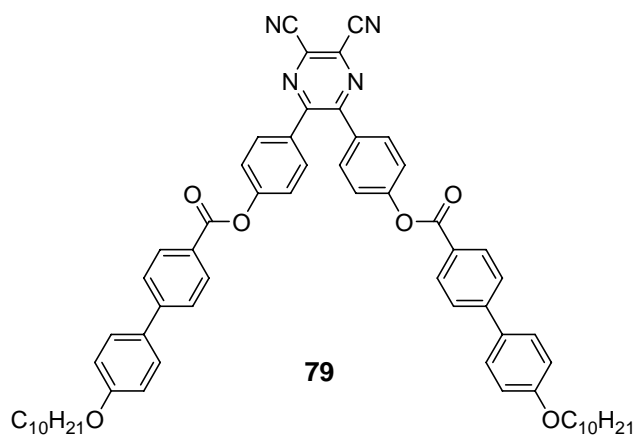


Espectro de RMN de  $^1H$  do composto **78** em  $CDCl_3$ .

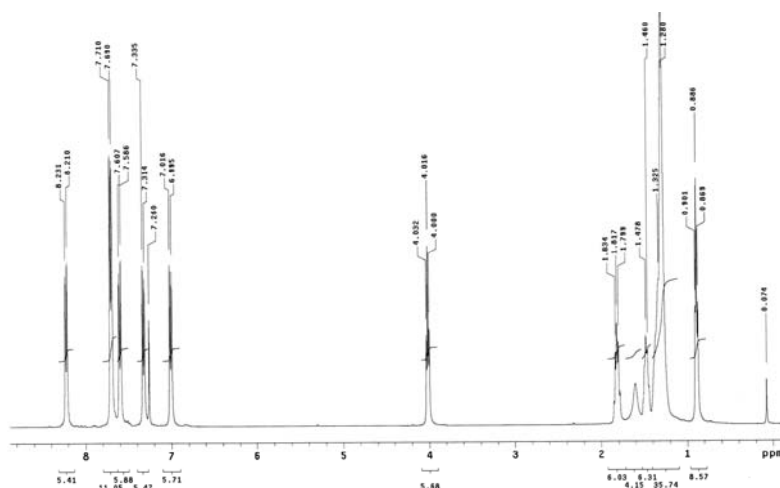


Espectro de RMN de  $^{13}C$  do composto **78** em  $CDCl_3$ .

#### 4.6.3. 2,3-Diciano-5,6-bis-4-(4-deciloxi-4-fenilbenzoiloxi)fenil pirazina (**79**)

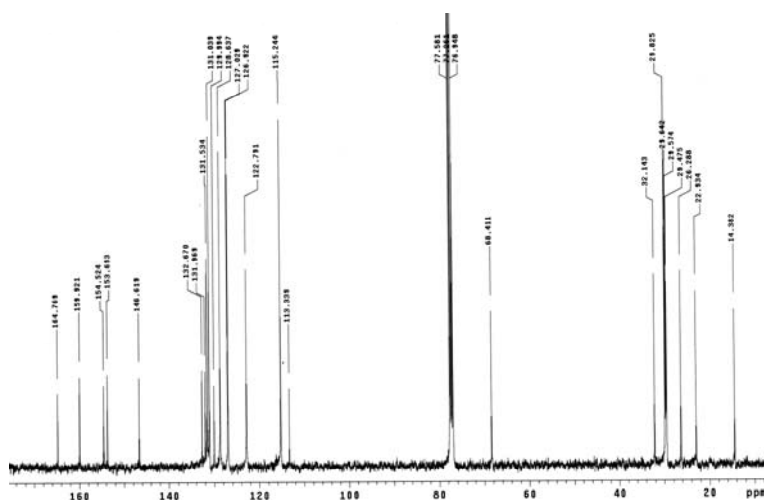


O material foi purificado através do seguinte procedimento: Aquecimento em acetonitrila (40 mL) e então, o sólido suspenso foi filtrado a quente fornecendo um pó amarelo claro. Rendimento: 70%; p.f. 170,0 – 172,5 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2921, 2851, 1734 (C=O), 1600, 1501, 1377, 1266, 1186, 1063, 825. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,28 – 1,48 (broad, 28H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,81 – 1,85 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,02 (t, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,00 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 7,29 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 7,59 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 7,70 (d,  $J = 8,0$  Hz, 8H, Ar-H), 8,22 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,38; 22,93; 26,29; 29,47; 29,57; 29,64; 29,82; 32,14; 68,41; 113,3; 115,2; 122,8; 126,9; 127,0; 128,6; 129,9; 131,0; 131,5; 131,9; 132,6; 146,6; 153,7; 154,5; 159,9; 164,7. Análise elementar para  $\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_6$ : Calcd. C, 77,86; H, 6,74; N, 5,68. Obtido: C, 77,48; H, 6,80; N, 5,43 %.



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **79** em  $\text{CDCl}_3$ .



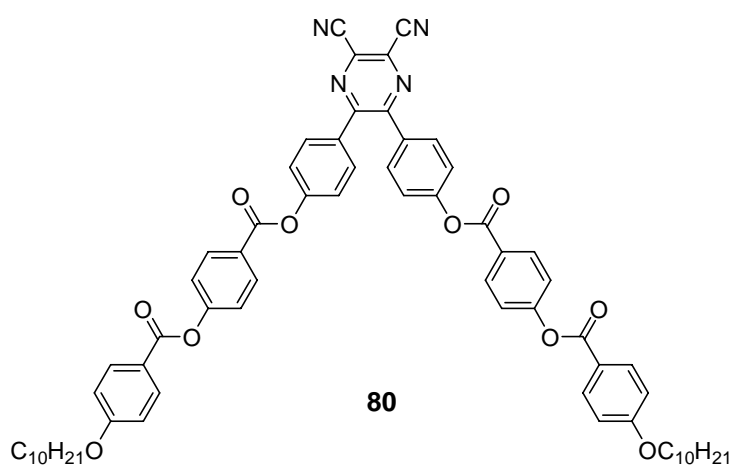


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **79** em  $\text{CDCl}_3$ .

### Procedimento de esterificação para os compostos finais 80-82.

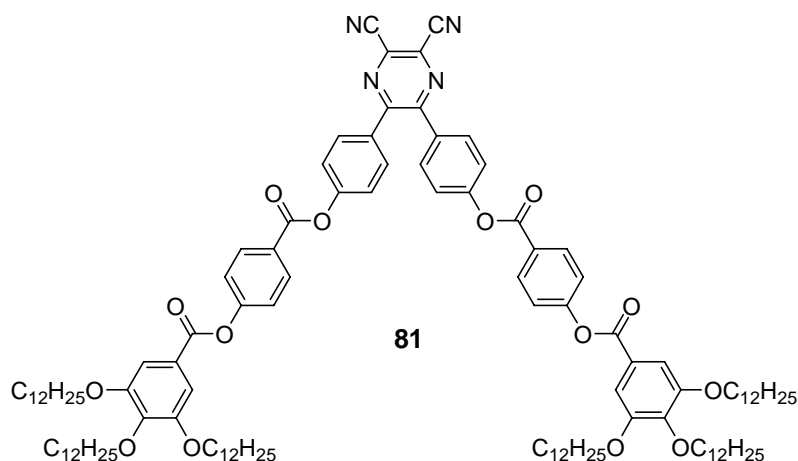
Em um balão de três bocas sob fluxo contínuo de Ar, juntou-se composto **59** (0,314 g, 1 mmol), o correspondente ácido carboxílico **62**, **63** ou **64** (2 mmol), DCC (0,494 g, 2,4 mmol), e quantidade catalítica de DMAP em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL), e a mistura resultante foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 24 h. Após término, o precipitado formado foi filtrado e lavado com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL). O solvente foi evaporado em rota-evaporador e o produto cru foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-gel (eluente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### 2,3-Diciano-5,6-bis-4-[4-(4-deciloibenzoiloxi)benzoiloxi]fenil pirazina (**80**)



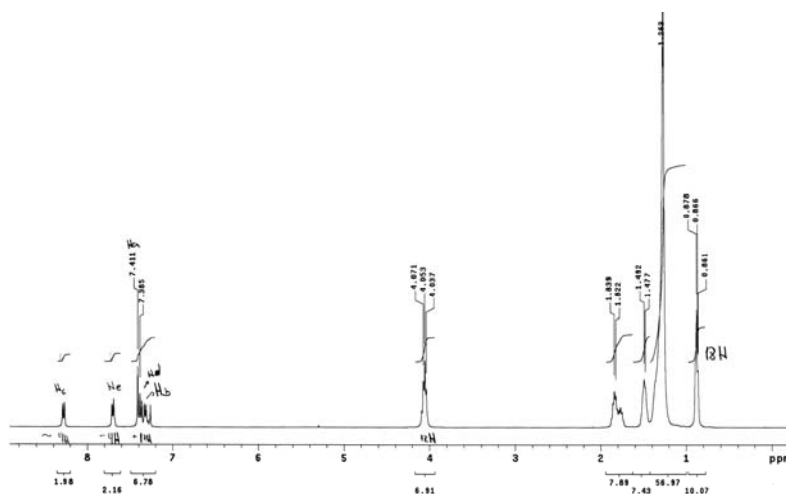
Sólido branco. Rendimento: 74%, p.f. 134,3 – 136,7 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$ : 2924, 2852, 2375 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , fraco), 1736 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1602, 1508, 1376, 1260, 1202, 1160, 1052. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,89 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,28 – 1,48 (largo, 28H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,79 – 1,86 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,05 (t, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6,99 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 7,32 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 7,38 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 7,70 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 8,15 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 8,27 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,37; 22,92; 26,20; 29,30; 29,55; 29,59; 29,79; 32,13; 68,63; 113,3; 114,6; 121,0; 122,5; 122,7; 122,8; 126,4; 130,0; 131,5; 132,1; 132,6; 132,7; 153,5; 154,5; 155,9; 164,1; 164,5. Análise elementar para  $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_{10}$ : Calcd. C, 73,72; H, 6,19; N, 5,21. Obtido: C, 73,67; H, 6,19; N, 5,09 %.

### 2,3-Diciano-5,6-bis-4-[4-(3,4,5-tridodeciloxibenzoiloxi)benzoiloxi]fenil pirazina (81)

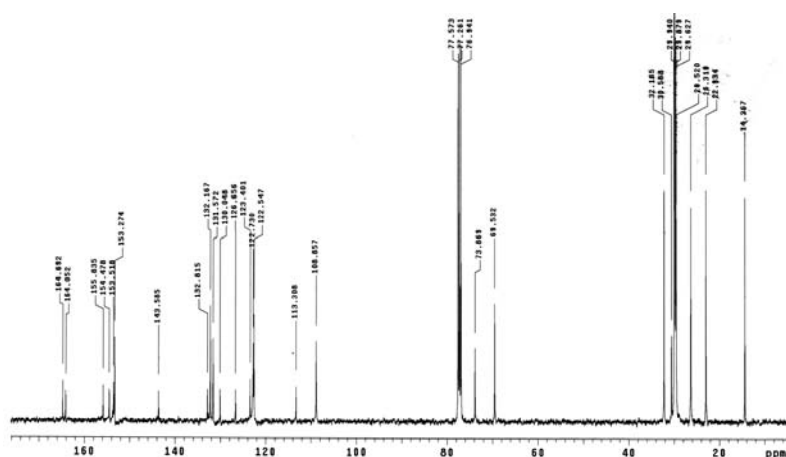


Material isolado na forma de uma resina amarela. Rendimento: 70%;  $T_g$  32 °C. IV (filme)  $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$ : 2923, 2853, 2358 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , fraco), 1737 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1594, 1502, 1462, 1431, 1380, 1335, 1261, 1164, 1061. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1,26 – 1,49 (largo, 108H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,75 – 1,86 (m, 12H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 4,05 (t, 12H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7,32 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 7,37 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 7,41 (s, 4H, Ar-H), 7,70 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 8,28 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,36; 22,93; 26,32; 29,52; 29,62; 29,88; 29,94; 30,59; 32,16; 69,53; 73,87; 108,8; 113,3; 122,5; 122,7; 123,4; 126,6; 130,0;

131,6; 132,2; 132,8; 143,6; 153,3; 153,5; 154,5; 155,8; 164,0; 164,7. Análise elementar para  $C_{118}H_{170}N_4O_{14}$ : Calcd. C, 75,84; H, 9,17; N, 3,00. Obtido: C, 75,78; H, 9,11; N, 3,09 %.

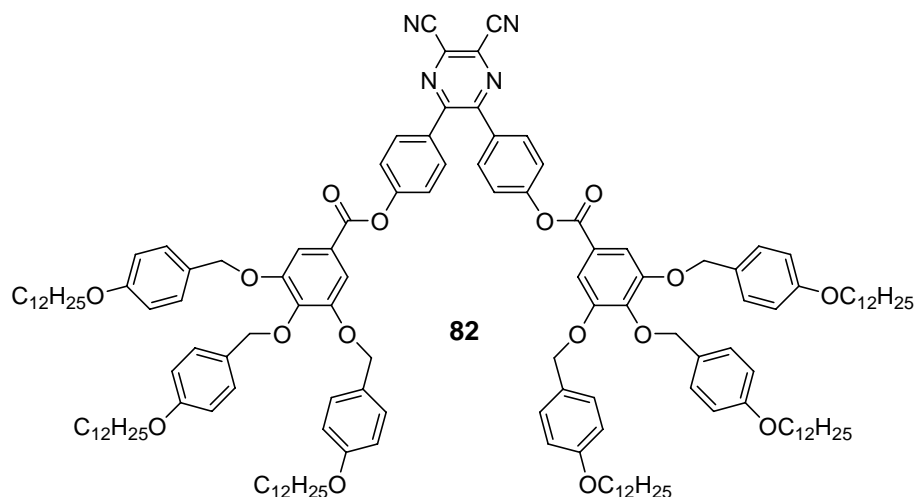


*Espectro de RMN de  $^1H$  do composto **81** em  $CDCl_3$ .*

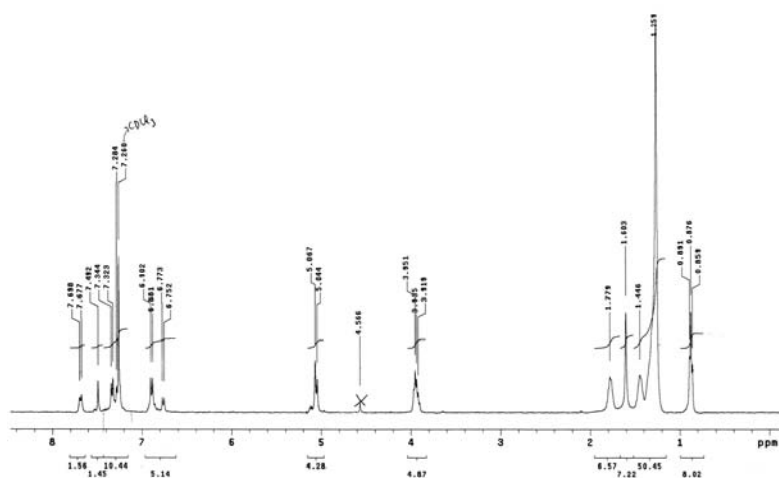


*Espectro de RMN de  $^{13}C$  do composto **81** em  $CDCl_3$ .*

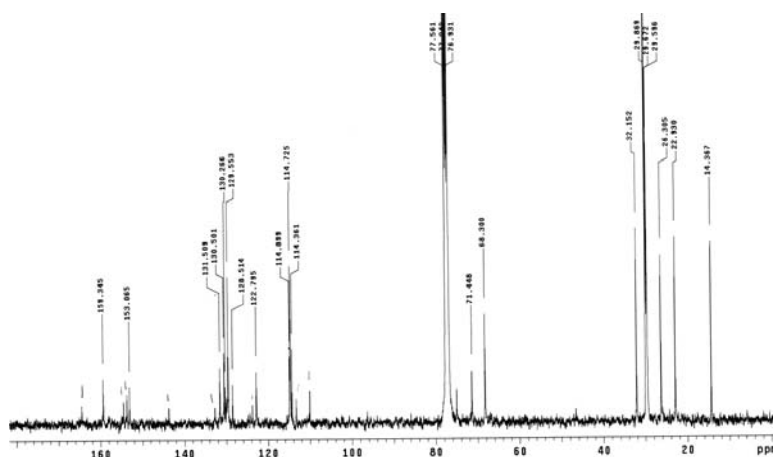
**2,3-Diciano-5,6-bis-4-[3,4,5-tris-(4-dodeciloxibenziloxi)benzoiloxi]fenil pirazina (82)**



Sólido amarelo. Rendimento: 59%; p.f. 92,6 – 96,0 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2923, 2856, 1721 (C=O), 1593, 1508, 1464, 1428, 1380, 1244, 1183, 1111. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1,26 – 1,44 (broad, 108H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,78 (broad, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3,92 – 3,96 (m, 12H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 5,04 e 5,07 (2 s, 12H,  $\text{ArCH}_2\text{O}-$ ), 6,76 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H), 6,89 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H, Ar-H), 7,25 – 7,28 (m, 8H sobreposição com sinal do  $\text{CDCl}_3$ , Ar-H), 7,33 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H, Ar-H), 7,49 (s, 4H, Ar-H), 7,68 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H, Ar-H). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14,36; 22,93; 26,30; 29,60; 29,67; 29,87; 32,15; 68,30; 71,45; 75,03; 110,0; 113,3; 114,4; 114,7; 114,9; 122,8; 123,7; 128,5; 129,5; 130,2; 130,5; 131,5; 132,7; 143,7; 153,0; 153,6; 154,5; 159,3; 164,5. Análise elementar para  $\text{C}_{146}\text{H}_{198}\text{N}_4\text{O}_{16}$ : Calcd. C, 77,41; H, 8,81; N, 2,47. Obtido: C, 76,93; H, 9,05; N, 2,16 %.

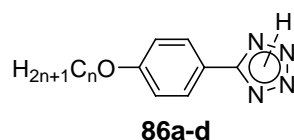


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **82** em  $\text{CDCl}_3$ .



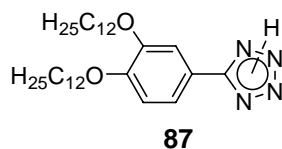
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **82** em  $\text{CDCl}_3$ .

### 5-(4-Alcoxifenil)tetrazois (86a-d)



Foram preparados a partir do 4-cianofenol (**1**) seguindo mesmo procedimento da literatura.<sup>119</sup>

### 5-(3,4-Bisdodeciloxyfenil)tetrazol (**87**)



*Alquilação do 3,4-dihidroxibenzonitrila (**83**):* arilnitrila **83** (2g, 14,81 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  seco (8,18 g, 59,24 mmol), 1-bromododecano (8,9 mL, 37,02 mmol) e quantidade catalítica de TBAB foram reunidos em um balão de 125 mL equipado com condensador, contendo 50 mL de butanona previamente purgada com Ar por 20min. A mistura foi refluxada sob agitação constante por 3 h. A suspensão foi filtrada, lavada com acetona e os solventes concentrados fornecendo um óleo que solidificou na geladeira. Purificação por recristalização em etanol forneceu o composto 3,4-dodeciloxybenzonitrila (**85**) como um sólido amarelo pálido. Rendimento: 5,85 g, 84%, p.f. 79,3 – 81,4 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2849, 2219 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1596, 1518, 1278, 1137.

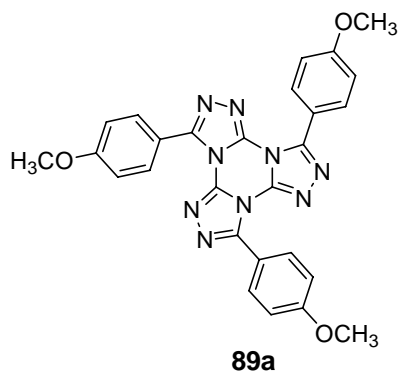
*Formação do tetrazol (87):* 3,4-dodeciloxibenzonitrila (**85**) (8 g, 16,98 mmol) foi suspensa em DMF (60 mL) em um balão de 500 mL equipado com condensador. NaN<sub>3</sub> (4,4 g, 67,92 mmol) foi adicionado e, a seguir, NH<sub>4</sub>Cl (3,63 g, 67,92 mmol). A mistura foi aquecida até 110 °C sob agitação constante e mantido por 24 h (CUIDADO: Azida de amônio gerada *in situ* sublima e condensa nas paredes do frasco reacional e mesmo no condensador, sendo necessário de vez em quando agitar manualmente o sistema para o mesmo voltar à solução). Após término, a suspensão foi vertida sobre 500 mL de H<sub>2</sub>O e gelo, havendo precipitação parcial do composto (pH=5,0). O meio foi acidificado até pH 1 usando HCl<sub>conc.</sub> havendo maior formação de precipitado. O mesmo foi filtrado lavando-se com H<sub>2</sub>O em abundância. Recristalização em isopropanol (400 mL) e intensa secagem sob vácuo dos cristais formados forneceu o composto puro. Rendimento: 6,4 g (73%). P.f. 159,3 – 159,5 °C. Pó branco bastante insolúvel na maioria de solventes orgânicos. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2919, 2850, 2800-2500, 1609, 1513, 1463, 1463, 1270, 1235, 1065. RMN <sup>1</sup>H (Piridina-d<sub>4</sub>)  $\delta$  ppm: 0,86 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,25 (s largo, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 1,44-1,50 (m, 4 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,76-1,83 (m, 4 H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 3,96 (t, 2 H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,05 (t, 2 H, -CH<sub>2</sub>O-), 7,16 (d, 1 H parcialmente sobreposto ao sinal da piridina, Ar), 7,34 (s largo, 1H parcialmente sobreposto ao sinal da piridina, NH), 7,95-7,98 (s e d sobrepostos, 2 H, Ar).

**Procedimento geral de síntese das tris[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazinas (89a-d e 90).**

Em um balão de 250 mL de 3 bocas equipado com condensador e sob atmosfera inerte de Ar, uma mistura do correspondente 5-(4-alcoxifenil)tetrazol (9 mmol), cloreto cianúrico **88** (3 mmol), e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro (36 mmol) em butanona (80 mL) foi mantida sob agitação vigorosa e temperatura de refluxo durante 20 h. A mistura reacional ainda quente foi filtrada em funil de buchner lavando-se com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Os solventes foram removidos em rota-evaporador

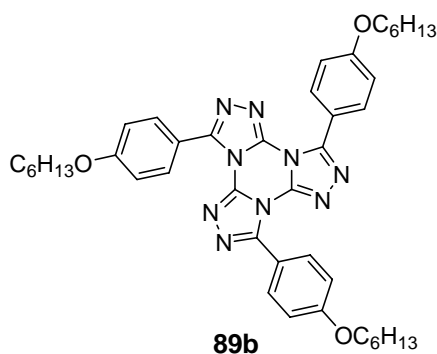
fornecendo o produto bruto, o qual foi purificado através de coluna cromatográfica (sílica gel, eluente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Tris-(4-metoxifen-1-il)-[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina (89a)**



Rendimento: 46 %; p.f. 278 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 2934, 1601, 1478, 1318, 1253, 1175, 834. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 7,96 (d,  $J = 8,6$  Hz, 6 H, Ar), 7,20 (d,  $J = 8,6$  Hz, 6 H, Ar), 3,89 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 162,2; 149,7; 142,4; 132,2; 117,4; 114,6; 56,2. Análise Elementar para  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_3$  : C, 62,42; H, 4,07; N, 24,27 %; Obtido: C, 62,06; H, 4,36; N, 23,95 % ; ESI-MS: calculado 519,18, obtido  $[\text{M} + \text{H}^+]$  520,18.

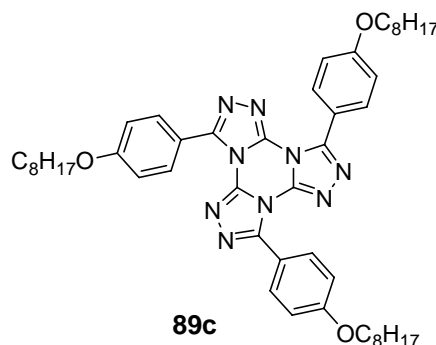
**Tris-(4-hexiloxifen-1-il)-[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina (89b)**



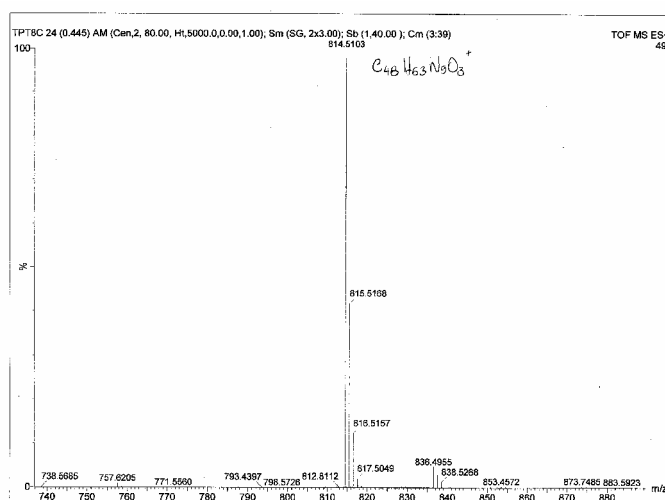
Rendimento: 55 %; p.f. 127,4-127,8 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 2928, 2860, 1599, 1476, 1313, 1257, 1175, 828. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,08 (d,  $J = 8,8$  Hz, 6 H, Ar), 7,06 (d,  $J = 8,8$  Hz, 6 H, Ar), 4,05 (t, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,83 (m, 6H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ), 1,49 – 1,37 (m, 18 H, -

CH<sub>2</sub>-), 0,93 (t, 9 H, -CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 162,25; 151,10; 140,69; 132,06; 115,96; 114,72; 68,46; 31,80; 29,34; 25,94; 22,85; 14,29. Análise Elementar para C<sub>42</sub>H<sub>51</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub> : Calcd. C, 69,11; H, 7,04; N, 17,27 %; Obtido: C, 68,81; H, 7,63; N, 17,34 %. ESI-MS: calculado 729,41, obtido [M + H<sup>+</sup>] 730,41.

**Tris-(4-octloxfen-1-il)-[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina (89c)**



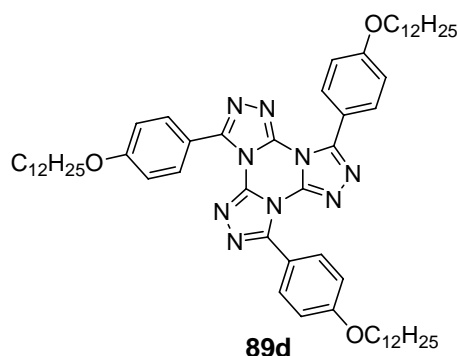
Rendimento: 43 %; p.f. 95,7-97,4 °C. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2923, 2852, 1592, 1480, 1255, 1175, 828. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 8,08 (d, *J* = 8,8 Hz, 6 H, Ar), 7,05 (d, *J* = 8,8 Hz, 6 H, Ar), 4,05 (t, 6H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,83 (m, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1,48 – 1,30 (m, 30 H, -CH<sub>2</sub>-), 0,90 (t, 9 H, -CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 162,25; 151,10; 140,69; 132,06; 115,96; 114,72; 68,47; 32,06; 29,58; 29,48; 29,37; 26,26; 22,90; 14,35. Análise elementar para C<sub>48</sub>H<sub>63</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub> : Calcd. C, 70,82; H, 7,80; N, 15,49 %; Obtido: C, 70,64; H, 8,51; N, 15,63 % ESI-MS: calculado [M + H<sup>+</sup>] 814,51, obtido [M + H<sup>+</sup>] 814,51.





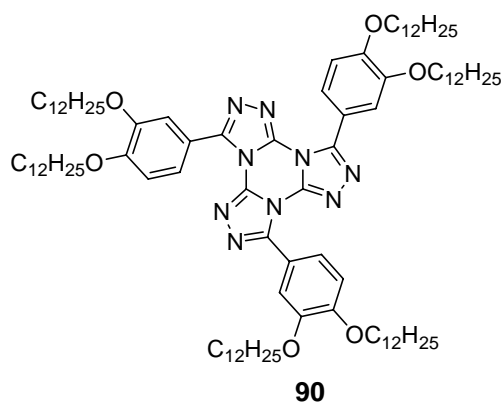
*Espectro de massas de eletro-spray (ESI-MS) do composto 89c.*

**Tris-(4-dodeciloxifen-1-il)-[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina (89d)**



Rendimento: 58 %; p.f. 85,5-87,0 °C; IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 3076, 2917, 2847, 1611, 1586, 1486, 1468, 1260, 1179, 828. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8,09 (d,  $J = 8,8$  Hz, 6 H, Ar), 7,06 (d,  $J = 8,8$  Hz, 6 H, Ar), 4,05 (t, 6H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1,83 (quint, 6H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ), 1,49 (m, 6 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,28 (s broad, 48 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0,89 (t, 9 H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 162,27; 151,12; 140,70; 132,07; 115,98; 114,73; 68,49; 32,16; 29,92; 29,88; 29,85; 29,83; 29,63; 29,60; 29,38; 26,27; 22,93; 14,37. Análise elementar para  $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{N}_9\text{O}_3$ : Calcd. C, 73.36; H, 8.93; N, 12.83 %; Obtido: C, 72,88; H, 9.74; N, 13.07 % ESI-MS: calculado  $[\text{M} + \text{H}^+]$  982,69, obtido  $[\text{M} + \text{H}^+]$  982,695.

**Tris-(3,4-bisdodeciloxifen-1-il)-[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazina (90)**



Rendimento: 57%; 90,0 °C Col<sub>h</sub> 204,0 °C I. IV (KBr pastilha)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 3094, 2920, 2854, 1595, 1465, 1263. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7,81 (dd,  $J = 8,4$  and  $2,1$  Hz, 3 H, Ar), 7,70 (d,  $J$

= 2,1 Hz, 3 H, Ar), 7,03 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 3 H, Ar), 4,09 (t, 12 H, -OCH<sub>2</sub>-), 1,86 (m, 12 H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1,50 (m, 12 H, -CH<sub>2</sub>-), 1,26 (broad, 96 H, -CH<sub>2</sub>-), 0,88 (m, 18 H, -CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 152,43; 151,27; 148,93; 140,69; 123,98; 116,02; 115,16; 112,62; 69,62; 69,27; 32,17; 29,20; 29,62; 29,39; 29,29; 26,27; 22,91; 14,34. Análise elementar para C<sub>96</sub>H<sub>159</sub>N<sub>9</sub>O<sub>6</sub>: Calcd. C, 75.10; H, 10.44; N, 8.21 %; Obtido: C, 74.31; H, 10.51; N, 8.40 % ESI-MS: calculado [M + H<sup>+</sup>] 1535,24, obtido [M+H<sup>+</sup>] 1535,24.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NICOLAOU, K.C.; SORENSEN, E.J. Classics in total synthesis. Weinheim: VCH, 1996.
2. COREY, E.J.; CHENG, X.-M. The logic of chemical synthesis. New York: Wiley, 1989.
3. HAMLEY, I.W. Nanotechnology with soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 1692-1712, 2003.
4. SHIROTA, Y. Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices. *J. Mat. Chem.*, 10, 1 – 25, 2000.
5. NGUYEN, T., MOLINIE, P., DESTRUEL, P. Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes. In: NALWA, H. S. (Ed.). Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. San Diego: Academic Press., 2001, 10, 1, 3-51.
6. VALEUR, B. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Verlag: Wiley-VCH, 2001, 3, 34-71.
7. WU, F.-I.; SHU, C.-F.; CHIEN, C.-H.; TAO, Y.-T. Fluorene-based oxadizoles: thermally stable electron-transporting materials for light-emitting devices. *Synthet. Met.*, 148, 133-139, 2005.
8. BETTENHAUSEN, J.; STROHRIEGL, P. Efficient synthesis of starburst oxadiazole compounds. *Adv. Mater.*, 8, 507-510, 1996.
9. CHA, S. W.; CHOI, S.-H.; KIM, K.; JIN, J.-I. Synthesis and luminescence properties of four-armed conjugated structures containing 1,3,4-oxadiazole moieties. *J. Mater. Chem.*, 13, 1900-1904, 2003.
10. SALBECK, J.; YU, N.; BAUER, J.; WEISSORTEL, F.; BESTGEN, H. Low molecular organic glasses for blue electroluminescence. *Synthet. Met.*, 91, 209-215, 1997.
11. WEDER, C.; SARWA, C.; MONTALI, A.; BASTIAANSEN, G.; SMITH, P. Incorporation of photoluminescent polarizers into liquid crystal displays. *Science*, 279, 835-837, 1998.
12. GOODBY, J. W., BRUCE, D. W., HIRD, M., IMRIE, C., NEAL M. An introduction to materials science no. 4: molecular topology in liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, 11, 2631-2636, 2001.
13. LEHMANN, O. Über fließende krystalle. *Z. Phys. Chem.*, 8, 462-472, 1889.
14. DEMUS, D., RICHTER, L. Textures of Liquid Crystals. Weinheim: VCH, 1978.

15. DIERKING, I. Textures of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
16. THOEN, J. Thermal Methods. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 1, cap. VII, 310-332.
17. (a) ELEMANS, J. E., ROWAN, A. E., NOLTE, R. J. M. Mastering molecular matter. Supramolecular architectures by hierarchical self-assembly. *J. Mater. Chem.*, 13, 2661-2670, 2003. KATO, T. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures. *Science*, 295, 2414-2418, 2002.
18. COLLINGS, P. J., HIRD, M., Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics. Great Britains: Taylor & Francis Ltd, 1997.
19. ROWAN, S. J. Metallomesogens. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4830 – 4832, 2005.
20. GOODBY, J.W. Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 2A, cap. I, 3-21.
21. SAGE, I.C. Displays. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 1, cap. IX, 731-762.
22. *Fonte*: MERCK KGaA Corporate Communications. The history of the future. 100 years of liquid crystals at Merck. 2004, 76-79.
23. GRAY, G.W., GOODBY, J.W. Smectic Liquid Crystals Texture and Structures. London: Leonard Hill, 1984.
24. GOODBY, J.W. Non-Chiral Smectic Liquid Crystals. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 2A, cap. V, 411-490.
25. FUKUDA, A.; KAWAMURA, I. Back to the future: 30 years in challenging smectic liquid crystal displays and in clarifying scientific wonders. *Liq. Cryst.*, 33, 1339-1343, 2006.
26. GOODBY, J.W. Symmetry and Chirality in Liquid Crystals. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). Handbook of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 1, cap. V, 115-132.
27. (a) McCUBBIN, J.A., TONG, X., WANG, R., ZHAO, Y., SNIECKUS, V., LEMIEUX, R.P. Directed Metalation Route to Ferroelectric Liquid Crystals with a Chiral Fluorenol Core: The Effect of Restricted Rotation on Polar Order. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 1161-1167, 2004. (b) VASCONCELOS, U.B., DALMOLIN, E., MERLO, A.A. Synthesis and Termal Behaviour of New N-Heterotolan Liquid Crystal. *Org. Lett.*, 7, 1027-1030, 2005. (c) ELY, F., CONTE, G., MERLO, A.A., GALLARDO, H. A New Synthetic Approach Based on (-)-Menthone for Chiral Liquid Crystals. *Liq. Cryst.*, 31, 1413-1425, 2004. (d) ROKUNOHE, J., YOSHIZAWA, A. An unusual

- phase sequence of iso liq-blue phase-smectic A observed for novel binaphthyl mesogenic derivatives. *J. Mater. Chem.*, 15, 275–279, 2005. (e) WU, S.-L.; HUANG, H.-H. Synthesis and mesomorphic properties of chiral liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 34, 871–873, 2007.
28. CHANDRASEKHAR, S. Columnar, Discotic Nematic and Lamellar Liquid Crystals: Their Structures and Physical Properties. In: DEMUS, D., GOODBY, J., GRAY, G.W., SPIESS, H.-W., VILL, V. (Ed.). *Handbook of Liquid Crystals*. Weinheim: Wiley-VCH. 1998, v. 2B, cap. VIII, 749–780.
29. MURTHY, N. S.; DANTAS, S. O.; IQBAL, Z.; BAUGHMAN, R. H. X-ray diffraction evidence for the formation of a discotic phase during graphitization. *Carbon*, 39, 809–813, 2001.
30. ADAM, D., SCHUHMACHER, P., SIMMERER, J., HAUSSLING, L., SIEMENSMEYER, K., ETZBACH, K.H., RINGSDORF, H., HAARER, D. Fast Photoconduct in the Higly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid Crystal. *Nature*, 371, 141–143, 1994.
31. SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.*, 36, 1902–1929, 2007.
32. (a) VARSHNEY, S. K.; YELAMAGGAD, C. V.; TAKEZOE, H. Iodo-substituted triphenylene-based discogens: by metal-mediated oxidative cross-couling. *Liq. Cryst.*, 34, 787–790, 2007. (b) CAMMIDGE, A. N.; BEDALL, A. R.; GOPEE, H. Unexpected mesophase behaviour in novel triphenylene multi-alkenes. *Tetrahedron Lett.*, 48, 6700–6703, 2007. (c) KUMAR, S.; PAL, S. K. Synthesis and characterization of novel imidazolium-based ionic discotic liquid crystals with a triphenylene moiety. *Tetrahedron Lett.*, 46, 2607–2610, 2005.
33. (a) SCHMIDT-MENDE, L.; FECHTENKOTTER, A.; MULLEN, K.; MOONS, E.; FRIEND, R. H.; MACKENZIE, J. D. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*, 293, 1119–1122, 2001. (b) ZHI, L.; WU, J.; MULLEN, K. Star-shaped hexa-peri-hexabenzocoronene “heptamer”: Synthesis and self-assembly. *Org. Lett.*, 7, 5761–5764, 2005.
34. NOLTE, R. J. M. Liquid-crystalline phthalocyanines revisited. *Liq. Cryst.*, 33, 1373–1377, 2006.
35. KUMAR, S. Discotic liquid crystals for solar cells. *Current Science*, 82, 256–257, 2002.
36. PALMA, M.; LEVIN, J.; DEBEVER, O.; GEERTS, Y.; LEHMANN, M.; SAMORI, P. Self-assembly of hydrogen-bond assisted supramolecular azatriphenylene architectures. *Soft Matter*, 2008, DOI: 10.1039/b713570j.
37. PARASCHIV, I.; GIESBERS, M.; van LAGEN, B.; GROZEMA, F. C.; ABELLON, R. D.; SIEBBELES, L. D. A.; MARCELIS, A. T. M.; ZUILHOF, H.; SUDHOLTER, E. J. R. H-bond-stabilized triphenylene-based columnar discotic liquid crystals. *Chem. Mater.*, 18, 968–974, 2006.

- 
38. MONOBE, H.; KIYOHARA, K.; TERASAWA, N.; HEYA, M.; AWAZU, K.; SHIMIZU, Y. Anisotropic changes of liquid crystal domains by polarized infra-red pulsed laser irradiation for a columnar mesophase. *Adv. Funct. Mater.*, 13, 919-923, 2003.
39. KUMAR, S.; VARSHNEY, S. K. Design and Synthesis of discotic nematic liquid crystals. *Org. Lett.*, 4, 157-159, 2002.
40. (a) YELAMAGGAD, C.V., SHASHIKALA, I., RAO, D.S.S., PRASAD, S.K. Bent-core V-shaped mesogens consisting of salicylaldimine mesogenic segments: synthesis and characterization of mesomorphic behaviour. *Liq. Cryst.*, 31, 1027-1036, 2004. (b) SAEZ, I.M., GOODBY, J.W. Supramolecular liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, 15, 26-40, 2005. (c) YOSHIZAWA, A.; KASAI, H.; OGASAWARA, F.; NAGASHIMA, Y.; KAWAGUCHI, T. Synthesis and physical properties of novel S-shaped liquid crystal oligomers. *Liq. Cryst.*, 34, 547-553, 2007.
41. NIORI, T., SEKINE, T., WATANABE, J., FURUKAWA, J., TAKEZOE, H. Distinct Ferroelectric Smectic Liquid Crystals Consisting of Banana Shaped Achiral Molecules. *J. Mat. Chem.*, 6, 1231 – 1234, 1996.
42. KISHIKAWA, K., HARRIS, M. C., SWAGER, T. M. Nematic Liquid Crystals with Bent-Rod Shapes: Mesomorphic Thiophenes with Lateral Dipole Moments. *Chem. Mater.*, 11, 867 – 871, 1999.
43. BEDEL, J. P., ROUILLON, J. C., MARCEROU, J. P., LAGUERRE, M., NGUYEN, H. T., ACHARD, M. F. Novel Mesophases in Fluorine Substituted Banana-Shaped Mesogens. *Liq. Cryst.*, 27, 1411 – 1421, 2000.
44. MURTHY, H.N.S., SADASHIVA, B.K. A polar biaxial smectic A phase in new unsymmetrical compounds composed of bent-core molecules. *Liq. Cryst.*, 31, 567 – 578, 2004.
45. MURTHY, H.N.S., SADASHIVA, B.K. Fluorine-substituted unsymmetrical bent-core mesogens derived from resorcinol. *Liq. Cryst.*, 31, 1337-1346, 2004.
46. DUNEMANN, U., SCHRODER, M.W., PELZL, G., DIELE, S., WEISSFLOG, W. A new class of bent-shaped mesogens exhibiting unusual mesophase behaviour. *Liq. Cryst.*, 32, 151 – 161, 2005.
47. SHEN, D., DIELE, S., WIRT, I., TSCHIRSKE, C. A Novel Class of Non-Chiral-Banana-Shaped Liquid Crystals with Ferroelectric Properties. *Chem. Commun.*, p. 2573 – 2574, 1998.
48. PINTRE, I. C.; GIMENO, N.; SERRANO, J. L.; ROS, M. B.; ALONSO, I.; FOLCIA, C. L.; ORTEGA, J.; ETXEBARRIA, J. Liquid crystalline and nonlinear optical properties of bent-shaped compounds derived from 3,4'-biphenylene. *J. Mater. Chem.*, 17, 2219-2227, 2007.

- 
49. GLETTNER, B.; HEIN, S.; REDDY, R. A.; BAUMEISTER, U.; TSCHIRSKE, C. Cyclic ureas as novel building blocks for bent-core liquid crystals. *Chem. Commun.*, 2596-2598, 2007.
50. LEHN, J.M. Toward self-organization and complex matter. *Science*, 295, 2400-2403, 2002.
51. GIMÉNEZ, R., PIÑOL, M., SERRANO, J.L. Luminescent liquid crystals derived from 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene. *Chem. Mater.*, 16, 1377-1383, 2004.
52. TORGOVA, S.; STRIGAZZI, A. Organic Electroluminescent Materials. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 375, 61 – 72, 2002.
53. VLACHOS, P., MANSOOR, B., ALDRED, M.P., O'NEILL, M., KELLY, S.M. Charge-transport in crystalline organic semiconductors with liquid crystalline order. *Chem. Commun.*, 2921-2923, 2005.
54. ATTIAS, A.-J.; CAVALLI, C.; DONNIO, B.; GUILLON, D.; HAPIOT, P.; MALTHÊTE, J. Columnar mesophase from a new disclike mesogen based on a 3,5-dicyano-2,4,6-tristyrylpyridine core. *Chem. Mater.*, 14, 375-384, 2002.
55. MILLARUELO, M; ORIOL, L.; PIÑOL, M.; SÁEZ, P. L.; SERRANO, J. L. Polarised luminescent films containing fluorene cross-linkers obtained by in situ photo-polymerisation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, 29-36, 2003.
56. HULVAT, J. F.; SOFOS, M.; TAJIMA, K.; STUPP, S. Self-assembly and luminescence of oligo(p-phenylenevinylene) amphiphiles. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 366-372, 2005.
57. (a) KEMPE, M. D.; SCRUGGS, N. R.; VERDUZCO, R.; LAL, J.; KORNFIELD, J. A. Self-assembled liquid crystalline gels designed from the bottom up. *Nature Mater.*, 3, 177-182, 2004. (b) van ESCH, J. H.; FERINGA, B. L. New functional materials based on self-assembling organogels: from serendipity toward design. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 2263-2266, 2000. (c) TERECH, P., WEISS, R. G. Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. *Chem. Rev.*, 97, 3133-3159, 1997.
58. CAMEREL, F.; BONARDI, L.; SCHMUTZ, M.; ZIESSEL, R. Highly luminescent gels and mesogens based on elaborated borondipyrromethenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4548-4549, 2006.
59. PARRA, M., ALDERETE, J., ZÚNIGA, C., GALLARDO, H., HIDALGO, P., VERGARA, J., HERNÁNDEZ, S. Azo compounds and Schiff's bases derived from 5-(4-pyridyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazole: synthesis, mesomorphic properties and structural study by semi-empirical calculations. *Liq. Cryst.*, 28, 1659-1666, 2001.
60. LEE, C.-H., YAMAMOTO, T. Synthesis of liquid crystals with bent-rod structure: mesogenic thiazole derivatives with long alkoxy chains. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 363, 77-84, 2001.

61. (a) GALLARDO, H., FAVARIN, I. New mesogenic thiophene and furan-derivatives. *Liq. Cryst.*, 13, 115-125, 1993. (b) CHIEN, C.-W.; LIU, K.-T. Heterocyclic columnar pyrimidines: synthesis, characterization and mesomorphic properties. *Liq. Cryst.*, 31, 1007-1017, 2004. (c) ZIENKIEWICZ, J.; FRISZKOWSKA, A.; ZIENKIEWICZ, K.; GUO, F.; KASZYNSKI, P.; JANUSZKO, A.; JONES, D. Synthesis of liquid crystalline 4H-benzo[1,2,4]thiadiazines and generation of persistent radicals. *J. Org. Chem.*, 72, 3510-3520, 2007.
62. ALDRED, M.P., VLACHOS, P., DONG, D., KITNEY, S.P., TSOI, W.C., O'NEILL, M., KELLY, S.M. Heterocyclic reactive mesogens: synthesis, characterization and mesomorphic behaviour. *Liq. Cryst.*, 32, 951-965, 2005.
63. SEMMLER, K.J.K., DINGEMANS, T.J., SAMULSKI, E.T. Biaxial smectic phases in non-linear mesogens: optical properties and phase behaviour of an oxadiazole liquid crystal. *Liq. Cryst.*, 24, 799-803, 1998.
64. GALLARDO, H., ELY, F., BORTOLUZZI, A.J., CONTE, G. Applying click chemistry to synthesis of chiral [1,2,3]-triazole liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 32, 667-671, 2005.
65. ICHIHARA, M.; SUZUKI, H.; MOHR, B.; OHTA, K. Different disk structures in the hexagonal mesophase of 2,3-dicyano-6,7,10,11-tetraalkoxy-1,4-diazatriphenylenes and 2,3-dicyano-6,7,10,11-tetraalkoxytriphenylenes. *Liq. Cryst.*, 34, 401-410, 2007.
66. VIEIRA, A. A.; CRISTIANO, R.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. *J. Mol. Struct.*, 875, 364-371 (2008).
67. CRISTIANO, R., ELY, F., GALLARDO, H. Light-emitting bent-shape liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 32, 15-25, 2005.
68. (a) ZHANG, Y-D., JESPERSEN, K.G., KEMPE, M., KORNFIELD, J.A., BARLOW, S., KIPPELEN, B., MARDER, S.R. Columnar discotic liquid-crystalline oxadiazoles as electron-transport materials. *Langmuir*, 19, 6534-6536, 2003. (b) CRISTIANO, R., SANTOS, D.M.P.O., GALLARDO, H. Synthesis and characterization of low molecular mass luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4-oxadiazole units. *Liq. Cryst.*, 32, 7-14, 2005.
69. (a) ROWAN, S. J. Metallomesogens. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4830-4832, 2005. (b) HAYAMI, S.; MOTOKAWA, N.; SHUTO, A.; MASUHARA, N.; SOMEYA, T.; OGAWA, Y.; INOUE, K.; MAEDA, Y. Photoinduced spin transition for Iron (II) compounds with liquid-crystal properties. *Inorg. Chem.*, 46, 1789-1794, 2007.
70. TERAZZI, E.; TORELLI, S.; BERNARDINELLI, G.; RIVERA, J.-P.; BÉNECH, J.-M.; BOURGOGNE, C.; DONNIO, B.; GUILLON, D.; IMBERT, D.; PINTO, A.; JEANNERAT, D.; PIGUET, C. Molecular control of macroscopic cubic, columnar, and lamellar organizations in luminescent lanthanide-containing thermotropic liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 888-903, 2005.



71. WHEN, C.-R., WANG, Y.-J., WANG, H.-C., SHEU, H.-S., LEE, G.-H., LAI, C.K. Columnar Metallomesogens Derived from 1,3,4-Oxadiazoles and X-ray Crystal Structure of Dichlorobis [2,5-bis(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole] palladium(II). *Chem. Mater.*, 17, 1646-1654, 2005.
72. KATO, T.; MIZOSHITA, N.; KISHIMOTO, K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 38-68, 2006.
73. HILL, J. 1,3,4-Oxadiazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, 6, 427 – 446, 1984.
74. DINGEMANS, T.J., MURTHY, N.S., SAMULSKI, E.T. Javelin-, hockey stick, and boomerang-shaped liquid crystals. Structural variations on *p*-quinquephenyl. *J. Phys. Chem. B*, 105, 8845-8860, 2001.
75. WU, S.-T., FINKENZELLER, U., RIFFENRATH, V., Physical properties of diphenyldiacetylenic liquid crystals. *J. Appl. Phys.*, 65, 4372-4376, 1989.
76. SONOGASHIRA, K., TOHDA, Y., HAGIHARA, N. A convenient synthesis of acetylenes : catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.*, 50, 4467-4470, 1975.
77. SABOURIN, E.T., ONOPCHENKO, A. A convenient synthesis of 4-ethynylphthalic anhydride via 2-methyl-3-butyn-2-ol. *J. Org. Chem.*, 48, 5135-5137, 1983.
78. MAL'KINA, A.G., BRANDSMA, L., VASILEVSKY, S.F., TROFIMOV, B.A. An improved procedure for the preparation of aryl- and heteroarylacetylenes. *Synthesis*, 589-590, 1996.
79. ELY, F. Sistemas quíricos auto-organizados: planejamento e síntese de cristais líquidos ferroelétricos e nemáticos. Tese de doutorado, 2004, UFSC, Florianópolis.
80. CHINCHILLA, R., NÁGERA, C. The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry. *Chem. Rev.*, 107, 874-922, 2007.
81. HIRAI, K., KAMIYA, E., ITOH, T., TOMIOKA, H. A dendrimer approach to high-spin polycarbenes. Conversion of connectivity from disjoint to non-disjoint by perturbation of nonbonding molecular orbital coefficients. *Org. Lett.*, 8, 1847-1850, 2006.
82. RAPENNE, G., JIMENEZ-BUENO, G. Molecular machines: synthesis and characterization of two prototypes of molecular wheelbarrows. *Tetrahedron*, 63, 7018-7026, 2007. (b) MORIN, J.-F., SHIRAI, Y., TOUR, J.M. *Org. Lett.*, 8, 1713-1716, 2006.
83. NETO, B.A.D., LOPES, A.S., EBELING, G., GONÇALVES, R.G., COSTA, V.E.U., QUINA, F.H., DUPONT, J. Photophysical and electrochemical properties of  $\pi$ -extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles. *Tetrahedron*, 61, 10975-10982, 2005.

84. SONOGASHIRA, K. Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with  $sp^2$  – carbon halides. *J. Organomet. Chem.*, 653, 46-49, 2002.
85. POHL, R., ANZENBACHER Jr., P. Emission color tuning in  $AlQ_3$  complexes with extended conjugated chromophores. *Org. Lett.*, 5, 2769-2772, 2003.
86. ELANGO VAN, A., WANG, Y.-H., HO, T.-I. Sonogashira coupling with diminished homocoupling. *Org. Lett.*, 5, 1841-1844, 2003.
87. MIO, M.J., KOPEL, L.C., BRAUN, J.B., GADZIKWA, T.L., HULL, K.L., BRISBOIS, R.G., MARKWORTH, C.J., GRIECO, P.A. One-pot synthesis of symmetrical and unsymmetrical bisarylethynes by a modification of the Sonogashira coupling reaction. *Org. Lett.*, 4, 3199-3202, 2002.
88. FAIRLAMB, I.J.S. Transition metals in organic synthesis. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, 101, 69–102, 2005.
89. (a) OSAWA, M., NAGAI, H., AKITA, M. Photo-activation of Pd-catalyzed Sonogashira coupling using a Ru/bipyridine complex as energy transfer agent. *Dalton Trans.*, 827-829, 2007. (b) SOHEILI, A., ALBANEZE-WALKER, J., MURRY, J.A., DORMER, P.G., HUGHES, D.L. Efficient and general protocol for the copper-free Sonogashira coupling of aryl bromides at room temperature. *Org. Lett.*, 5, 4191-4194, 2003.
90. (a) THATHAGAR, M.B., BECKERS, J., ROTHENBERG, G. Palladium-free and ligand-free Sonogashira cross-coupling. *Green Chem.*, 6, 215-218, 2004. (b) LI, J.-H., LI, J.-L., WANG, D.,-P., PI, S.-F., XIE, Y.-X., ZHANG, M.-B., HU, X.-C. CuI-catalyzed Suzuki-Miyaura and Sonogashira cross-coupling reactions using DABCO as ligand. *J. Org. Chem.*, 72, 2053-2057, 2007.
91. THATHAGAR, M.B., ROTHENBERG, G. One-pot Pd/C catalysed 'domino' HALEX and Sonogashira reactions: a ligand- and Cu-free alternative. *Org. Biomol. Chem.*, 4, 111-115, 2006.
92. LIANG, B., DAI, M., CHEN, J., YANG, Z. Copper-free Sonogashira coupling reaction with  $PdCl_2$  in water under aerobic conditions. *J. Org. Chem.*, 70, 391-393, 2005.
93. PARK, S.B., ALPER, H. Recyclable Sonogashira coupling reactions in an ionic liquid, effected in the absence of both a copper salt and a phosphine. *Chem. Commun.*, 1306-1307, 2004.
94. GALLARDO, H.; MAURMANN, L. Synthesis of thermotropic liquid crystals derived from phenylpiperazine containing an enyne unit. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 378, 23-34, 2002.
95. CHANDRASEKHAR, S.; NAIR, G. G.; RAO, D. S. S.; PRAEFCKE, K.; BLUNK, D. Schlieren textures in free-standing nematic films: evidence of biaxiality. *Liq. Cryst.*, 24, 67-70, 1998.

96. SILVA, S. M.; WAGNER, K.; WEISS, D.; BECKERT, R.; STEVANI, C. V.; BAADER, W. J. Studies on the Chemiexcitation Step in Peroxyoxalate Chemiluminescence Using Steroid-Substituted Activators. *Luminescence*, v. 17, p. 362 – 369, 2002.
97. HOHNHOLZ, D., SCHWEIKART, K.-H., SUBRAMANIAN, L.R., WEDEL, A., WISCHERT, W., HANACK, M. Synthesis and studies on luminescent biphenyl compounds. *Synth. Met.*, 110, 141-152, 2000.
98. KOLB, H.C., SHARPLESS, K.B. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discovery Today*, 8, 1128-1137, 2003.
99. SHARP, J.T. In synthetic applications of 1,3-dipolar cycloaddition chemistry toward heterocycles and natural products. In: PADWA, A., PEARSON, W.H. (Eds.); New York: Wiley, 2002, cap. 4, 473-538.
100. CONTE, G., ELY, F., GALLARDO, H. Investigating the synthesis of chiral LCs based on the [1,2,3]-triazole ring. *Liq. Cryst.*, 32, 1213-1222, 2005.
101. HIMO, F., LOVELL, T., HILGRAF, R., ROSTOVTSSEV, V.V., NOODLEMAN, L., SHARPLESS, K.B., FOKIN, V.V. Cooper(I)-catalized synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 210-216, 2005.
102. FERRARINI, P.L., LIVI, O. 1,3-Dipolar cycloaddition of 8-azidotetrazolo [1,5-A] [1,8] naphthyridine to alkynes. *Farmaco*, 33, 543-550, 1978.
103. GILCHRIST, T.L., GYMER, G.E. 1,2,3-triazoles. In: Advances in Heterocyclic Chemistry; KATRITZKY, A.R. and BOULTON, A.J. (Eds.); Academic Press: New York, London, 1974; vol.16, pp. 33-85.
104. LEE, B.H., JAUNG, J.Y. Synthesis and characteristics of dicyanopyrazine dyes containing spiropyran group. *Dyes and Pigments*, 59, 135–142, 2003.
105. DONZELLO, M.P., OU, Z., DINI, D., MENEGHETTI, M., ERCOLANI, C., KADISH, K.M. Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 2. Metal Complexes of Tetrakis-2,3-[5,6-di(2-pyridyl)pyrazino]porphyrazine: Linear and Nonlinear Optical Properties and Electrochemical Behavior. *Inorg. Chem.*, 43, 8637-8648, 2004.
106. KIN, J.H., SHIN, S.R., MATSUOKA, M., FUKUNISHI, K. Self-assembling of aminopyrazine fluorescent dyes and their solid state spectra, Part 2. *Dyes and Pigments*, 41, 183–191, 1999.
107. BROWN, D.J. The pyrazines. Supplement I. In: TAYLOR, E.C., WIPF, P. (Eds.). The chemistry of heterocyclic compounds. New York: John Wiley & Sons Inc. 2002.
108. SUMRELL, G., STEVENS, J., GOHEEN, G.E. Benzoin condensation of anisaldehyde. *J. Org. Chem.*, 39-41, 1957.

- 
109. GILMAN, H., BROADBENT, H.S. Some basically substituted quinoxalines. *J. Am. Chem. Soc.*, 2619-2621, 1948.
110. HERSMIS, M.C., SPIERING, A.J.H., WATERVAL, R.J.M., MEULDIJK, J., VEKEMANS, J.A.J.M., HULSHOF, H.A. 3,4,5-Tri-dodecyloxybenzoic Acid: Optimisation and Scale-Up of the Synthesis. *Organic Process Research & Development*, 5, 54-60, 2001.
111. LEHMANN, M., GEARBA, R.I., KOCH, M.H.J., IVANOV, D.A. Semiflexible Star-Shaped Mesogens as Nonconventional Columnar Liquid Crystals. *Chem. Mater.*, 16, 374-376, 2004.
112. PERCEC, V.; SCHLUETER, D.; KWON, Y. K.; BLACKWELL, J.; MOELLER, M.; SLANGEN, P. J. Dramatic Stabilization of a Hexagonal Columnar Mesophase Generated from Supramolecular and Macromolecular Columns by the Semifluorination of the Alkyl Groups of Their Tapered Building Blocks. *Macromolecules*, 28, 8807-8818, 1995.
113. DONZELLO, M.P., OU, Z., MONACELLI, F., RICCIARDI, G., RIZZOLI, C., ERCOLANI, C., KADISH, K.M. Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 1. Tetrakis-2,3-[5,6-di(2-pyridyl)pyrazino]porphyrazine: A New Macrocyclic with Remarkable Electron-Deficient Properties. *Inorg. Chem.*, 43, 8626-8636, 2004.
114. JOSHI, A.; MANASREH, M. O.; DAVIS, E. A.; WEAVER, B. D. Optical properties of colloidal InGaP/ZnS core/shell nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 111907-3, 2006.
115. (a) BARBERÁ, J., PUIG, L., SERRANO, J.L., SIERRA, T. Structural Study on Columnar Mesophases Consisting of H-Bonded Supramolecules. *Chem. Mater.*, 16, 3308-3317, 2004. (b) LEE, S. J.; CHANG, J. Y. Molecular ordering of photoreactive nemesogenic 1,3,5-triazine compounds into columnar mesophases by charge transfer interactions. *Tetrahedron Lett.*, 44, 7493-7497, 2003. (c) LEE, C.-H.; YAMAMOTO, T. Synthesis and characterization of a new class of liquid-crystalline, highly luminescent molecules containing a 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine unit. *Tetrahedron Lett.*, 42, 3993-3996, 2001.
116. HOFMANN, K. A.; ERHART, O. *Chem. Ber.*, 45, 2731, 1912.
117. KAISER, D. W.; PETERS, G. A.; WYSTRACH, V. P. Chemistry of dicyanodiamide. *J. Org. Chem.*, 18, 1610-1615, 1953.
118. HUISGEN, R.; STURM, H. J.; SEIDEL, M. Weitere Reaktionen der Tetrazole mit elektrophilen Agenzien. *Chem. Ber.*, 94, 1555-1562, 1961.
119. GALLARDO, H.; MAGNAGO, R.; BORTOLUZZI, A. J. Synthesis, characterization and mesomorphic properties of Ag(I) and Pd(II) complexes containing the pyridyl and tetrazoyl rings: crystal structure of [C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>Ag.ClO<sub>4</sub>]. *Liq. Cryst.*, 28, 1343-1352, 2001.

120. QU, S.; LI, M. Columnar mesophases and phase behaviors of novel polycatenar mesogens containing bi-1,3,4-oxadiazole. *Tetrahedron*, 63, 12429-12436, 2007.
121. MASUI, K.; MORI, A.; OKANO, K.; TAKAMURA, K.; KINOSHITA, M.; IKEDA, T. Synthesis and properties of donor-acceptor-type 2,5-diarylthiophene and 2,5-diarylthiazole. *Org. Lett.*, 6, 2011-2014, 2004.
122. NGUYEN, T.; MOLINIE, P.; DESTRUDEL, P. Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes. In: NALWA, H. S. (Ed.). *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. San Diego: Academic Press., 2001, v. 10, cap. 1, p. 3 – 51.
123. YOSHIO, M.; MUKAI, T.; OHNO, H.; KATO, T. One-dimensional ion transport in self-organized columnar ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 994-995, 2004.
124. MERLO, A. A.; BRAUN, J. E.; VASCONCELOS, U. B.; ELY, F.; GALLARDO, H. Chiral liquid crystalline m-nitrotolans and tolans: síntesis and mesomorphic properties. *Liq. Cryst.*, 27, 657-660, 2000.
125. CONTE, G. Síntese regiosseletiva de cristais líquidos quirais contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol. Dissertação de Mestrado, 2005, UFSC, Florianópolis.

# Synthesis and characterization of luminescent hockey stick-shaped liquid crystalline compounds

RODRIGO CRISTIANO, ANDRÉ ALEXANDRE VIEIRA, FERNANDO ELY and HUGO GALLARDO\*

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil

(Received 15 July 2005; accepted 13 October 2005)

A general synthetic strategy, based on a convergent approach, allowed us to prepare a series of luminescent unsymmetrical bent-core compounds (2,5-(disubstituted)-1,3,4-oxadiazole derivatives), via the Sonogashira crosscoupling reaction, all possessing a similar hockey stick shape. Their mesophases were characterized using polarizing optical microscopy and differential scanning calorimetry. The observed LC phases possess the classical textures of calamitic liquid crystals. Fluorescence in solution for these compounds exhibits strong blue emission ( $\lambda_{\text{max em.}} = 390\text{--}460\text{ nm}$ ) with good quantum yields (50–85%).

## 1. Introduction

The design of novel thermotropic liquid crystals as advanced functional materials involves suitable selection of a core fragment, linking group, and terminal functionality. However, anisometric rodlike- or disklike-shaped molecules used to be a fundamental prerequisite for conventional thermotropic liquid crystal formation, because steric packing considerations play an important role in this interesting state of soft matter [1]. More recently, with the discovery of banana-shaped liquid crystals, where bent molecules serve as a core, interest in the incorporation of nonlinear units has gained importance. The study of the mesomorphic properties of these compounds, which has gained considerable importance since the discovery of polar switching in such achiral compounds, and the subsequent detailed analysis of the switching process [2], are mainly driven by their potential for application in display technology [3, 4]. A large number of bent-core or banana-shaped mesogens have been synthesized to examine their novel mesophase structures [5–7]. Most of the compounds reported in the literature are symmetrical around a central phenyl ring and are derived from 1,3-dihydroxybenzene or 2,7-dihydroxynaphthalene [8, 9]. Usually these are five- or six-ring compounds and are substituted with two terminal alkyl/alkoxy chains.

In recent years a wide range of emissive materials has been reported for use in electroluminescent (EL) devices; these vary from low molecular mass molecules to processable polymers [10]. In addition, highly

conjugated liquid crystals are desirable as the self-organizing properties of these materials can be exploited to improve device performance and to achieve linearly polarized electroluminescence [11]. For example, Contoret *et al.* [12] have reported polarized electroluminescence from a nematic network, offering a possible substitute for one of the polarizers and the back light of TN-LCDs and STN-LCDs, with a lower power consumption and/or a higher brightness. Among other important aspects are their high charge carrier mobility observed in hexagonal discotic ( $\text{Col}_h$ ), helical (H) and smectic A, B phases and an unidentified smectic X phase [13], and their ability to develop defect-free layers [14].

Functional LCs can be obtained by incorporating new properties into the same molecule, besides its inherent self-organization, such as luminescence. This combination has led to intrinsically luminescent mesogens, which are able to form ordered aggregates with large carrier mobilities for EL devices. In this context, our interest has been focused on luminescent liquid crystals containing the heterocycle 1,3,4-oxadiazole [15, 16]. 1,3,4-Oxadiazole derivatives are well known for their high thermal and hydrolytic stability, resistance to oxidative degradation and electron-accepting properties [17]. They usually exhibit a high photoluminescent quantum yield [18]. The introduction of an oxadiazole ring into a mesogenic core can provide a lateral dipole from oxygen and nitrogen atoms and also a bent rigid core [19].

In this paper, we report the synthesis, mesomorphic behaviour and photophysical properties of several unsymmetrical bent-core compounds based on 2-(4-decyloxyphenyl)-5-(4-phenylethynyl)-1,3,4-oxadiazole (figure 1).

\*Corresponding author. Email: hugo@qmc.ufsc.br

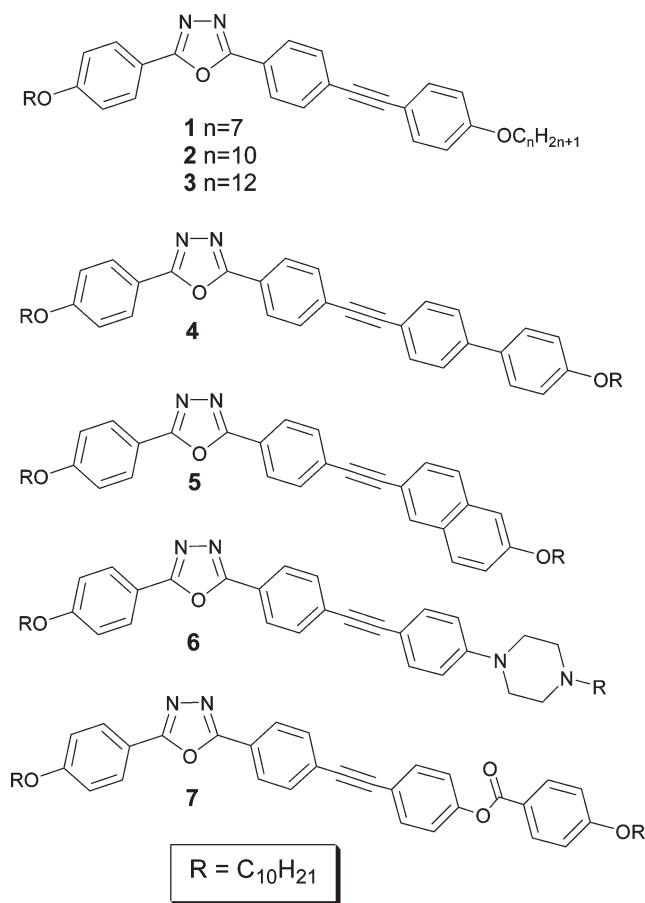


Figure 1. Chemical structures of the final synthesized molecules.

All the compounds were designed with two unsymmetrical arms about a central 1,3,4-oxadiazole ring structure possessing a similar hockey stick shape [20]. In order to contribute to an understanding of the underlying structure–property relationships, different aromatic moieties were used to elongate one of the arms of the hockey stick, such as: phenyl with a different aliphatic long chain (7, 10 and 12 carbon atoms), biphenyl, naphthyl, phenylpiperazine and phenyl benzoate. These aromatic moieties are linked to the mesogenic core through a triple  $C\equiv C$  bond in order to produce a highly  $\pi$ -polarizable and conjugated diarylacetylene moiety.

## 2. Results and discussion

### 2.1. Synthesis

The initial synthetic route to the final liquid crystalline materials 1–7 was carried out according to scheme 1. 1,3,4-Oxadiazole-based aryl bromide **9** was prepared from aryl tetrazole **8** and 4-bromobenzoyl chloride through the Huisgen reaction. The terminal aryl

acetylenes **10**–**16** were synthesized from aryl halides by the sequence of alkylation, palladium-catalysed cross-coupling (Sonogashira coupling [21]), with 2-methyl-3-butyn-2-ol followed by protective group elimination. The final step was the Sonogashira coupling between aryl bromide **9** and the terminal aryl acetylenes to afford compounds 1–7.

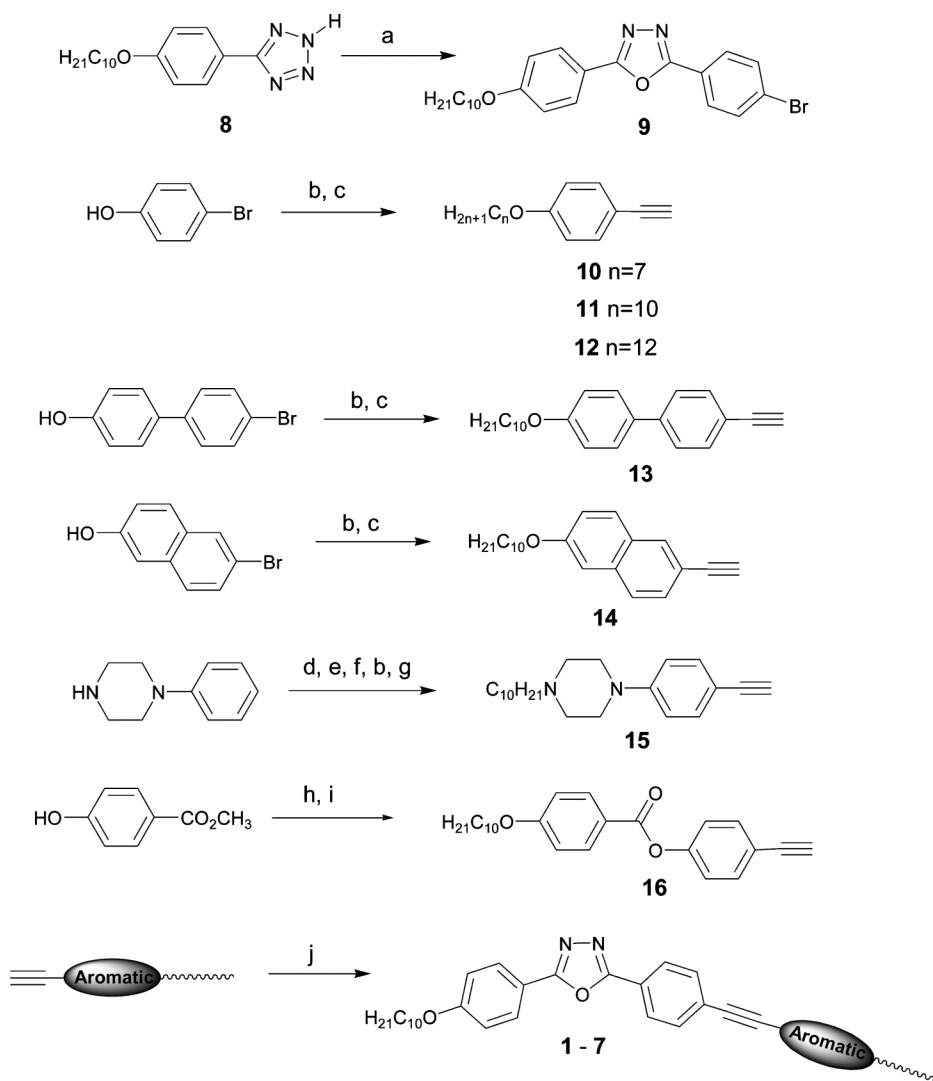
Compounds **1**, **2**, **3**, **5** and **6** were obtained in good and moderate yields; see table 1. However, for compounds **4** and **7** this adopted route only gave traces of the product with a considerable amount of homo-coupling product. The synthesis of these compounds was therefore possible by simply reversing the functionalities according to scheme 2.

### 2.2. Mesophases and thermal properties

The transition temperatures, phase assignments and thermal stabilities of the final compounds were investigated by thermal polarizing optical microscopy (POM), DSC and TGA; the results are given in table 2. All the materials studied exhibited high thermal stability with decomposition temperatures between 390 and 470°C, and showed smectic and nematic phases typical for calamitic liquid crystals.

In order to establish the effects of varying the terminal alkoxy chain length on the mesomorphic behaviour, three homologues (compounds 1–3) were synthesized and their mesomorphic behaviour characterized. The optical observations were performed using clean untreated glass slides. For these compounds it is clear that the SmC phase stability increases with the elongation of the terminal alkyl chain. The first member **1**, having a heptoxy chain, exhibits only an enantiotropic N phase that was identified from the observation of a characteristic schlieren texture. For homologue **2**, with a decyloxy chain, dimorphism was observed, exhibiting an enantiotropic N phase and a monotropic SmC phase, while homologue **3** showed the two enantiotropic phases. The presence of the SmC phase was confirmed from the microscopic observation of the characteristic striated texture immediately after the N–SmC transition, followed by the appearance of a broken fan-shaped texture.

With the addition of a further phenyl ring (compound **4**) there is an increase in the melting point (221.9°C) with short SmC and N ranges. However, the naphthalene unit in compound **5** leads to a lower melting point with more stable SmC and N phases. On cooling, crystallization starts at only 126.8°C. Compound **6** exhibits a trimorphism SmA, SmC and N phases. The presence of the SmA phase was confirmed from the microscopic observations, the phase separates out in the form of *bâtonnets* which coalesce and build up



Scheme 1. Reagents: a. *p*-bromobenzoyl chloride, pyridine; b. 1-bromoalkane,  $K_2CO_3$ , butanone; c. 1) 2-methyl-3-butyn-2-ol,  $PdCl_2(PPh_3)_2$ , CuI, TPP, TEA; 2) NaOH, toluene; d. ethyl chloroformate,  $K_2CO_3$ , butanone; e.  $I_2$ ,  $NaHCO_3$ ,  $CH_2Cl_2/H_2O$ ; f.  $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ , KOH, ethylene glycol; g. 1) 2-methyl-3-butyn-2-ol,  $PdCl_2(PPh_3)_2$ , CuI, TEA/THF; 2) NaOH, toluene; h. 1) 1-decylbromide, butanone,  $K_2CO_3$ , KI; 2) KOH, MeOH/ $H_2O$ ; 3) HCl conc.; i. DCC, DMAP, 4-ethynylphenol,  $CH_2Cl_2$ ; j. compound 9,  $PdCl_2(PPh_3)_2$ , CuI, TPP, TEA.

Table 1. Results of the palladium cross-coupling using the route from scheme 1 for compounds 1–7.

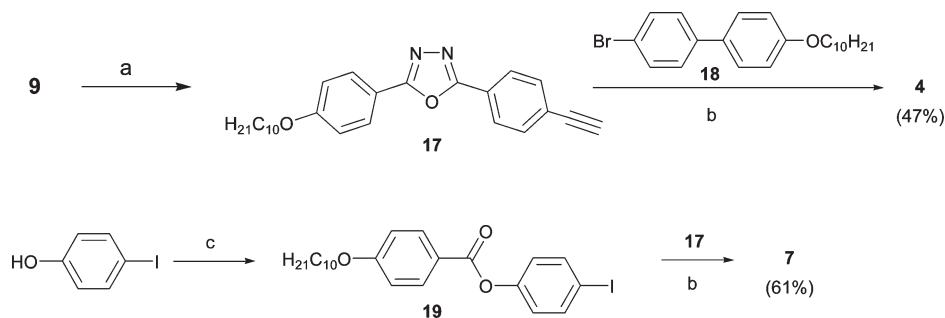
Compound	Yield/%
1	54
2	49
3	56
4	not isolated <sup>a</sup>
5	65
6	55
7	not isolated <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Only homocoupling product.

the characteristic focal-conic fan texture. This may be explained by the presence of a piperazine ring in the molecule. This ring is preferentially present in the chair conformation with substituents being arranged in equatorial positions [22]. The polarity and polarizability of the molecule backbone is increased by mutual conjugation between the lone electron pair of the nitrogen and the oxadiazole ring. It is known that these characteristics tend to favour smectic properties [23].

Compound 7 exhibits the most stable liquid crystalline profile, with a melting point of 129.1°C and a wide smectic (an unidentified SmX and SmC) and nematic range. Upon cooling, the schlieren nematic texture





Scheme 2. Reagents: a. 1) 2-methyl-3-butyn-2-ol,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , CuI, TPP, TEA; 2) NaOH, toluene; b.  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , CuI, TPP, TEA/THF; c. 4-decyloxybenzoic acid, DCC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

changes slowly at  $188.2^\circ\text{C}$  to schlieren SmC with a clearly visible fingerprint region between the two phases, characterizing a N–SmC transition. From this mesophase at  $130.7^\circ\text{C}$  there is a transition to another smectic phase, unidentified SmX, in which the texture

change is almost impossible to perceive by optical microscopy, but it is easily established by DSC analysis.

Representative textures obtained by optical microscopy for these compounds are shown in figure 2. All the nematic phases present a schlieren texture

Table 2. Thermal behaviour of compounds 1–7.

Compound	Transition	T/ $^\circ\text{C}$ , heating ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	T/ $^\circ\text{C}$ , cooling ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$T_{\text{dec.}}/^\circ\text{C}^b$
1	Cr–N	143.4 (35.3)	131.6 (–34.2)	409
	N–I	159.7 (0.26)	158.7 (–0.26)	
2	CrI–CrII	116.1 (7.92)	105.0 (–7.44)	438
	CrII–(SmC)		125.8 (–19.3)	
	(SmC)–N	131.6 (23.1)	128.4 (–0.29)	
	N–I	156.3 (0.67)	152.2 (–0.66)	
3	CrI–CrII	106.4 (3.7)		436
	CrII–CrIII	126.0 (7.0)		
	CrIII–SmC	133.3 (2.3)	121.0 (–11.7)	
	SmC–N	140.1 (broad)	135.9 (–0.35)	
	N–I	153.5 (0.78)	152.9 (–0.73)	
4	CrI–CrII	157.7 (34.1)		475
	CrII–CrIII	180.9 (7.08)		
	Cr–SmC	221.9 (16.9)	214.20 (–14.4)	
	SmC–N	224.6 (broad)	223.4 (–0.02)	
	N–I	235.4 (broad)	232.8 (–0.11)	
5	CrI–CrII	110.5 (16.8)		432
	CrII–CrIII	127.2 (7.51)		
	CrIII–CrIV	141.7 (2.32)		
	CrIV–SmC	150.1 (32.4)	126.8 (–30.1)	
	SmC–N	163.7 (0.11)	160.8 (–0.16)	
	N–I	197.8 (1.04)	194.9 (–1.21)	
6	CrI–CrII	126.2 (9.87)		397
	CrII–SmC	141.1 (0.43)	101.8 (–2.42)	
	SmC–SmA	161.8 (1.67)	159.1 (–3.41)	
	SmA–N	221.9 (broad)	220.6 (–2.11)	
	N–I	231.5 (broad)	230.8 (–0.13)	
7	CrI–CrII	96.65 (18.0)		433
	CrII–SmX	129.1 (33.4)	115.9 (–16.2)	
	SmX–SmC	143.0 (0.81)	130.7 (–3.46)	
	SmC–N	189.3 (1.03)	188.2 (–0.97)	
	N–I	239.3 (1.91)	237.8 (–0.87)	

<sup>a</sup>Determined by optical microscopy and DSC measurements ( $10^\circ\text{C}$ ). <sup>b</sup>Determined by TGA, onset of decomposition in nitrogen ( $20^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

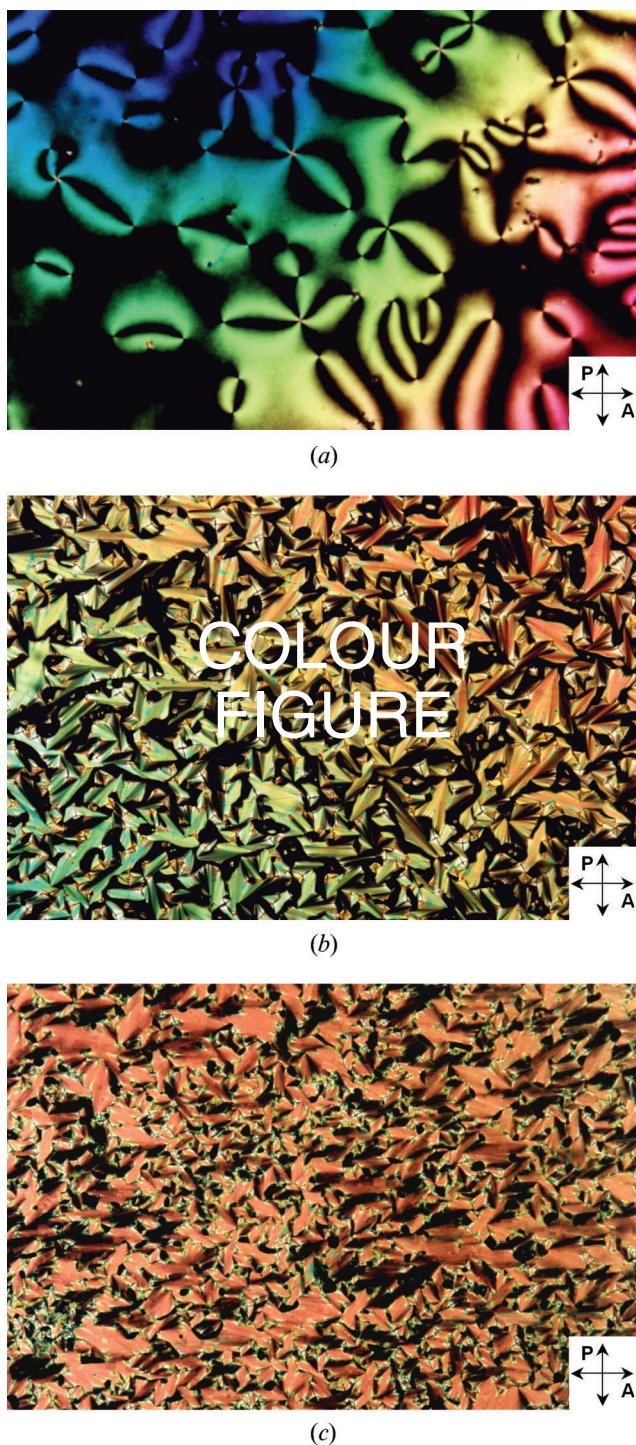


Figure 2. Photomicrographs of (a) the N phase schlieren texture at 221.4°C for compound 7 (33x); (b) the SmA phase focal-conic texture at 209.1°C for compound 6 (33x); (c) the SmC phase broken fan-shaped texture at 149.2°C for compound 6 (33x). Samples were sandwiched between untreated glass slides and viewed through crossed polarizers.

containing two- and four-brush disclinations, excluding the possibility of biaxiality in these phases [24].

### 2.3. Fluorescence properties

The UV-vis absorption and fluorescence spectroscopy data in chloroform solution for final compounds 1–7 are summarized in table 3. Similar absorption patterns between 300 and 400 nm are observed with an intense absorption band ( $\epsilon \geq 40\,000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) peaking between 330 and 360 nm (figure 3). These compounds displayed blue emission in solution ( $\lambda_{\text{max. em.}} = 390\text{--}460 \text{ nm}$ ) with good photoluminescence quantum yields (50–85%).

Compounds 1–3 show maximum absorption peak wavelengths around 340 nm. The highest absorption peak wavelengths for compounds 4–6 are red-shifted by a maximum of 14 and a minimum of 7 nm compared with the average for compounds 1–3. On the other hand, compound 7 shows a blue-shift in the spectrum of 7 nm from 340 nm. This could be due to an electronic effect, which lowers the HOMO-LUMO band gap due to the presence of a strong electron-donating substituent like the  $\text{--NR}_2$  group (compound 6) or  $\text{--OR}$  group, together with an elongated conjugation length (4 and 5). The opposite occurs in compound 7 (blue-shift), in which the ester linkage breaks the conjugation. This effect is also present in the fluorescence spectra. Compound 6 gave the highest emission peak wavelength with a large Stokes shift (106 nm). This is expected to arise from a push–pull system [25] between a strong electron-donating group ( $\text{--NR}_2$ ) and a strong electron-withdrawing group (oxadiazole ring). Nevertheless, this compound showed a lower photoluminescence quantum yield (52.4%). In addition, compounds 4 and 7 gave structured fluorescence spectra with two and three emission peaks, respectively. The luminescence lifetime decay for similar compounds is around 0.7–0.9 ns [16]. Based on this, and on the emission energy and quantum yields the luminescence for compounds 1–7 may be attributed to  $\pi\text{--}\pi^*$  fluorescence.

### 3. Conclusions

In summary, a series of  $\pi$ -conjugated bent-core unsymmetric 2,5-(disubstituted)-1,3,4-oxadiazoles was prepared by convergent Sonogashira cross-coupling of building blocks between 2-(bromoarylene)-5-(*n*-decyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole and the corresponding terminal arylacetylenes. This versatile synthetic route yielded luminescent unsymmetrical bent-core liquid crystalline compounds in high yields. The main advantage of the synthetic pathway is the flexibility to prepare ‘tailor-made’ building blocks, for example, by simply reversing terminal functionalities. The POM and

Table 3. Summary of photophysical properties of compounds 1–7, in chloroform solution.

Compound	$\lambda_{\text{abs. max}}/\text{nm}$ ( $\epsilon$ ) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em. max}}/\text{nm}$	Stokes shift/nm	$\Phi_{\text{PL}}$ <sup>b</sup>
1	341 ( $4.0 \times 10^4$ )	395	54	0.804
2	338 ( $4.0 \times 10^4$ )	395	57	0.805
3	340 ( $4.0 \times 10^4$ )	395	55	0.814
4	353 ( $5.2 \times 10^4$ )	389 and 413 <sup>c</sup>	36	0.508
5	347 ( $4.6 \times 10^4$ )	406	59	0.849
6	354 ( $5.5 \times 10^4$ )	460	106	0.524
7	333 ( $4.3 \times 10^4$ )	366 <sup>c</sup> , 388 and 407 <sup>c</sup>	55	0.754

<sup>a</sup>Units= $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . <sup>b</sup>Determined using quinine sulphate as standard ( $\Phi_{\text{PL}}$ =0.546 in 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). <sup>c</sup>Shoulder peak.

DSC analysis showed the presence of uniaxial nematic phase with typical schlieren texture in all compounds. Other mesophases observed were smectic C (for all compounds except 1), smectic A (only for compound 6 with a piperazine unit) and a unidentified smectic X phase (exhibited by compound 7). Luminescence properties of the final compounds were evaluated. They exhibited strong blue fluorescence from 390 to 460 nm with good quantum yields from 50 to 85%. Efforts to use these compounds for LED designing are currently under way.

## 4. Experimental

### 4.1. General

Elemental analyses were carried out using a Perkin-Elmer model 2400 instrument. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer model 283 spectrometer in KBr discs.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were obtained with a Bruker AC-200F spectrometer at 200 MHz and 50.4 MHz, respectively, using TMS as the internal standard. The melting points, thermal transitions and mesomorphic textures were determined using an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo FP-82 heating stage and an exposure control unit PM-30. DSC measurements were carried out using Shimadzu equipment with a DSC-50 module. A Hitachi UV-Vis model 3000 spectrophotometer was used to record absorption spectra. Fluorescence spectra were recorded on a Hitachi-F-4500.

### 4.2. Materials

All the reagents were obtained from commercial sources and used without further purification. Sonogashira couplings were accomplished under Ar atmosphere. The intermediate 2-(4-bromophenyl)-5-(4-decyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (9) was obtained from

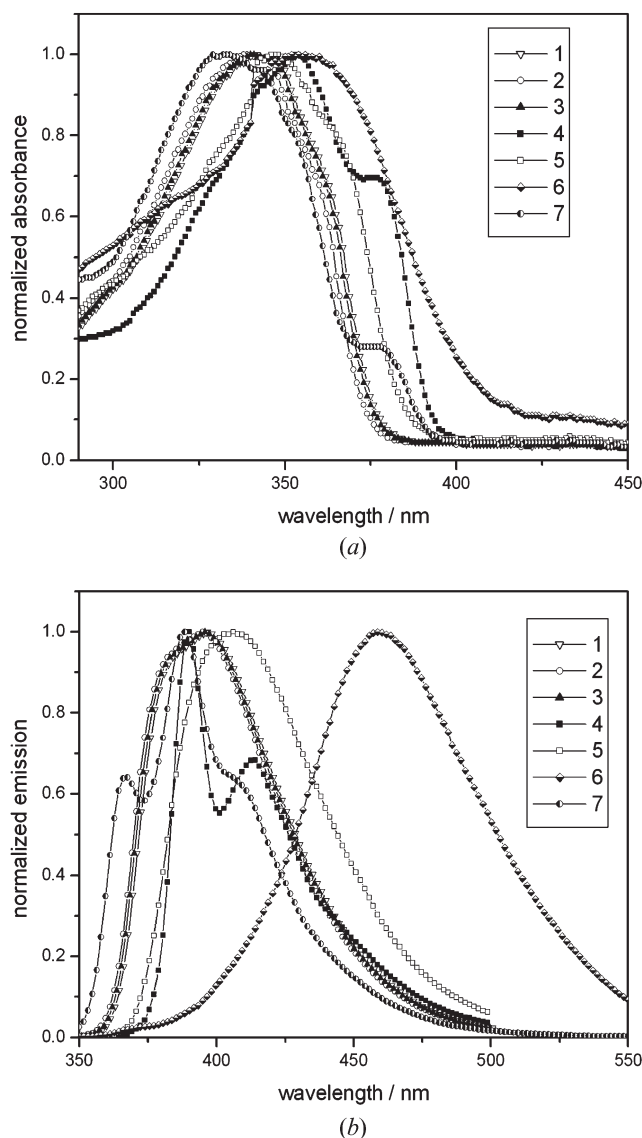


Figure 3. (a) Absorption and (b) fluorescence spectra of compounds 1–7 in chloroform solution.

5-(4-decyloxyphenyl)tetrazole (8) according to a procedure reported previously [16]. The terminal acetylenes 1-alkoxy-4-ethynylbenzene (10, 11 and 12), 4-decyloxy-4'-ethynylbiphenyl (13) and 4-ethynylphenyl 4-decyloxybenzoate (16) were prepared according to published procedures [26, 27]. The organic solvents were of commercial grade quality except THF (HPLC grade) and all were dried by traditional methods. In general, all the compounds were purified by column chromatography on silica gel (60–120 mesh), and crystallization from analytical grade solvents. The purity of the sample was checked by thin-layer chromatography (Merck Kieselgel 60F254).



### 4.3. Synthesis

**4.3.1. 2-Decyloxy-6-ethynyl-naphthalene, 14.** (a) *Alkylation of 6-bromo-2-naphthol.* A mixture of 6-bromo-2-naphthol (2.5 g, 11.2 mmol),  $K_2CO_3$  (6.2 g, 44.8 mmol), bromodecane (2.72 g, 12.3 mmol) and butanone (60 ml) was stirred under reflux for 20 h. After cooling, the reaction mixture was filtered off and washed with diethyl ether; the filtrate was concentrated and the residue recrystallized from a methanol/ethanol 1/1 mixture; yield 3.7 g (91%), m.p. 57.0–58.5°C.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.89 (s, 1H), 7.65–7.45 (m, 3H), 7.18–7.08 (m, 2H), 4.04 (t, 2H), 1.84 (m, 2H), 1.28 (m, 14H), 0.88 (t, 3H). (b) *Coupling with 2-methyl-3-butyn-2-ol.* A mixture of 2-bromo-6-decyloxy-naphthalene (2.0 g, 5.5 mmol),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (38.5 mg, 0.055 mmol), CuI (5.2 mg, 0.027 mmol), triphenylphosphine (14.40 mg, 0.055 mmol) and TEA (40 ml) was heated under reflux for 40 min. Pure 2-methyl-3-butyn-2-ol (0.91 ml, 8.25 mmol) was added and the reflux continued for a further 1.5 h. After cooling, the reaction mixture was filtered through a celite pad, washing with 150 ml of THF. The filtrate was evaporated and the residue recrystallized from acetonitrile to give a grey solid; yield 1.87 g (93%), m.p. 72.3–75.0°C. IR (KBr)  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3350, 2914, 2850, 1599, 1251, 1171, 857. (c) *Protective group elimination as acetone.* In a 100 ml round-bottomed flask equipped with distillation apparatus, the intermediate 4-(6-decyloxy-naphthalen-2-yl)-2-methyl-but-3-yn-2-ol (1.35 g, 3.68 mmol) was dissolved in toluene (40 ml); NaOH (0.50 g) was then added and the mixture slowly heated, the acetone being distilled off over 7 h. The cooling reaction solution was filtered through a celite pad, washing with toluene; toluene was removed under reduced pressure. Column chromatography of the crude product (eluant hexane) afforded a light yellow solid; yield 0.665 g (59%), m.p. 42.4–46.7°C. IR (KBr)  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3298, 2955, 2919, 2850, 1626, 1597, 1469, 1387, 1229, 1021, 860.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.94 (s, 1H), 7.66 (t,  $J=8.2$  Hz, 2H), 7.47 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 7.17–7.08 (m, 2H), 4.06 (t, 2H), 3.09 (s, 1H), 1.82 (m, 2H), 1.28 (m, 14 H), 0.8 (m, 3H). Elemental analysis for  $C_{22}H_{28}O$ : calcd C 85.66, H 9.15; found C 85.78, H 9.13%.

**4.3.2. 1-Decyl-4-(4-ethynylphenyl)piperazine, 15.** (a) *Amine protection.* To a 500 ml three-necked round-bottomed flask *N*-phenylpiperazine (14.5 ml, 94.9 mmol),  $K_2CO_3$  (78.8 g, 519.4 mmol) and butanone (250 ml) were added and the mixture stirred at 0°C. Ethyl chloroformate (37 ml, 379.6 mmol) was added dropwise over 1 h. After addition, the reaction mixture was heated under reflux for a further 1 h, cooled to 0°C and then a 4% methanol solution of NaOH was

cautiously added. The suspension was stirred at room temperature overnight and then filtered. The filtrate was concentrated and distilled under vacuum to give 15.44 g (69%) of colourless oil, b.p. 145–150°C (0.2 mm Hg). IR (KBr)  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 2981, 2921, 1700, 1598, 1434, 1230, 761.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.25 (t, 2H), 6.87 (t, 3H), 4.16 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 3.60 (t,  $J=5.2$  Hz, 4H), 3.09 (t,  $J=5.2$  Hz, 4H), 1.28 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H). (b) *Iodination.* *N*-protected piperazine (10.0 g, 42.6 mmol) and  $NaHCO_3$  (5.38 g, 64 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (160 ml) and water (120 ml) were stirred at 5°C. Iodine (10.2 g, 40.2 mmol) was added over 2 h. The mixture was stirred for a further 2 h at room temperature and sodium thiosulphate added to eliminate excess iodine. The organic phase was concentrated and the residue recrystallized from *n*-hexane; yield 8.28 g (54%) of colourless crystals, m.p. 77.3–77.6°C.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.53 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 6.69 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 4.16 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 3.62 (t,  $J=5.2$  Hz, 4H), 3.11 (t,  $J=5.2$  Hz, 4H), 1.28 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H). (c) *Amine deprotection.* A mixture of 4-(4-iodophenyl)piperazine-1-carboxylic acid ethyl ester (8.0 g, 22.2 mmol), KOH (32.4 g, 577.0 mmol) and hydrazine monohydrate (5.4 ml, 111.1 mmol) in ethylene glycol was heated under reflux for 2 h. After cooling, the reaction mixture was poured into water (250 ml) and extracted with diethyl ether (5  $\times$  100 ml). The organic solution was dried over  $NaSO_4$ , evaporated and recrystallized from hexane to give 3.92 g (61%) of a white solid, m.p. 131–133°C.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.51 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 6.65 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 3.03 (m, 8 H). (d) *Amine alkylation.* A mixture of 1-(4-iodophenyl)piperazine (3.87 g, 13.44 mmol),  $K_2CO_3$  (3.71 g, 26.88 mmol), 1-bromodecane (3.07 ml, 14.78 mmol) in butanone (80 ml) was heated under reflux for 45 h. The cooling mixture was filtered off and the filtrate concentrated to give a solid that was purified by recrystallization from ethanol; yield 4.24 g (73%), m.p. 88.6–89.0°C.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.50 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 6.68 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 3.18 (t, 4 H), 2.59 (t, 4H), 2.38 (t, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.27 (broad, 14 H), 0.86 (t, 3H). (e) *Coupling with 2-methyl-3-butyn-2-ol.* A mixture of 1-decyl-4-(4-iodophenyl)piperazine (2.1 g, 4.9 mmol),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (36.3 mg, 0.05 mmol), CuI (9.5 mg, 0.05 mmol) in THF (8 ml) and TEA (20 ml) was degassed by rapid bubbling of dry argon through it for 20 min. Pure 2-methyl-3-butyn-2-ol (0.8 ml, 7.35 mmol) was added and the mixture stirred at room temperature for 24 h. Another portion of the catalyst was added and the reaction stirred for a further 1 h. The mixture was filtered through a celite pad, washing with THF (250 ml), and the solvents were evaporated. The residue was recrystallized from heptane to give 1.72 g (91%) of white crystals, m.p.

117.0–125.4°C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3160, 2918, 2849, 2819, 2778, 2222, 1606, 1514, 1465, 1286, 1245, 1171, 824.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.24 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 6.76 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 3.24 (m, 4 H), 2.59 (m, 4H), 2.37 (m, 2H), 1.59 (broad, 8H), 1.26 (broad, 14 H), 0.88 (t, 3H). (f) *Protective group elimination as acetone*. The intermediate 4-[4-(4-decylpiperazin-1-yl)phenyl]-2-methyl-3-butyne-2-ol (1.71 g, 4.44 mmol) was dissolved in toluene (50 ml). NaOH (0.5 g) was added and the mixture slowly heated and acetone distilled off over 6 h. Toluene was removed under reduced pressure and the residue recrystallized from acetonitrile to give 1.16 g (80%) of a light yellow crystal, m.p. 69.9°C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3311, 2929, 2848, 2774, 2096, 1605, 1510, 1247, 1157, 1138, 820.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 6.82 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 3.25 (m, 4 H), 2.97 (s, 1H), 2.59 (m, 4H), 1.59 (broad, 8H), 2.38 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.27 (m, 14H), 0.88 (t, 3H). Elemental analysis for  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2$ : calcd C 80.93, H 10.50, N 8.58; found C 80.98, H 10.47, N 8.33%.

**4.3.3. 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-[4-(4-heptyloxyphenylethynyl)phenyl]-1,3,4-oxadiazole, 1.** A mixture of 0.5 g (1.09 mmol) of 2-(4-bromophenyl)-5-(4-decyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (**9**),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 mg, 0.1 mmol), CuI (9.5 mg, 0.05 mmol) and triphenylphosphine (26.2 mg, 0.1 mmol) in TEA (25 ml) was stirred under reflux for 45 min. 1-Heptyloxy-4-ethynylbenzene (**10**) (0.235 g, 1.09 mmol) dissolved in 5 ml of TEA was then added dropwise. The reaction mixture was heated under reflux for a further 2.5 h, cooled at room temperature and filtered, washing with THF (80 ml). The solvents were evaporated and the crude product was recrystallized from ethanol to give the product (0.348 g, 54 %). IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2921, 2849, 2211, 1603, 1511, 1497, 1468, 1247, 839, 830.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.07 (t, 4H,  $J=7.3$  Hz), 7.63 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 7.47 (d, 2H,  $J=8.3$  Hz), 7.01 (d, 2H,  $J=8.3$  Hz), 6.88 (d, 2H,  $J=8.1$  Hz), 4.0 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.27 (broad, 22H), 0.89 (t, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 164.62, 163.67, 161.98, 159.57, 133.16, 131.87, 128.64, 126.96, 126.59, 122.95, 115.96, 114.93, 114.56, 114.42, 92.57, 87.37, 68.24, 68.06, 31.86, 31.73, 29.52, 29.31, 29.11, 25.95, 22.63, 22.58, 14.07. Elemental analysis for  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3$ : calcd C 79.02, H 8.16, N 4.73; found C 79.13, H 8.14, N 4.64%.

**4.3.4. 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-[4-(4-decyloxyphenylethynyl)phenyl]-1,3,4-oxadiazole, 2.** This compound was synthesized as described for compound **1**, using 1-decyloxy-4-ethynylbenzene (**11**); yield 49%. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2848, 2209, 1606, 1503, 1464, 1247, 836.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.08 (d, 2H,  $J=8.2$  Hz), 8.05

(d, 2H,  $J=8.6$  Hz), 7.63 (d, 2H,  $J=8.3$  Hz), 7.47 (d, 2H,  $J=8.6$  Hz), 7.01 (d, 2H,  $J=8.7$  Hz), 6.87 (d, 2H,  $J=8.7$  Hz), 4.0 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.27 (broad, 28H), 0.88 (t, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162.67, 160.28, 133.87, 132.60, 129.33, 127.67, 127.31, 123.71, 116.72, 115.27, 93.28, 88.10, 68.95, 68.77, 32.57, 30.23, 29.83, 26.67, 23.35, 14.79. Elemental analysis for  $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_3$ : calcd C 79.46, H 8.57, N 4.41; found C 79.24, H 8.36, N 4.30%.

**4.3.5. 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-[4-(4-dodecyloxyphenylethynyl)phenyl]-1,3,4-oxadiazole, 3.** This compound was synthesized as described for compound **1**, using 1-dodecyloxy-4-ethynylbenzene (**12**); yield 56%. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2850, 1605, 1511, 1497, 1253, 811.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.08 (m, 4H), 7.64 (d, 2H,  $J=7.7$  Hz), 7.48 (d, 2H,  $J=7.7$  Hz), 7.02 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 6.88 (d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 4.0 (m, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.27 (broad, 32H), 0.88 (t, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 164.65, 163.72, 162.03, 159.60, 133.19, 131.90, 128.69, 127.00, 126.63, 122.99, 116.00, 114.97, 114.59, 92.60, 87.39, 68.27, 68.11, 31.88, 29.56, 29.34, 25.98, 22.67, 14.10. Elemental analysis for  $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_3$ : calcd C 79.72, H 8.82, N 4.23; found C 79.70, H 9.09, N 4.07%.

**4.3.6. 2-[4-(6-Decyloxy-naphthalen-2-ylethynyl)-phenyl]-5-(4-decyloxy-phenyl)-1,3,4-oxadiazole, 5.** This compound was synthesized as described for compound **1**, using 2-decyloxy-6-ethynyl-naphthalene (**14**), with a little modification in the work-up. The product was insoluble in TEA, so the reaction mixture was filtered and washed with TEA (50 ml). The white solid residue was purified by column chromatography (silica gel, chloroform), and twice recrystallized from ethanol affording the pure product; yield: 65%. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2850, 1612, 1497, 1470, 1256, 842.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.07 (m, 5H), 7.70 (m, 4H), 7.54 (d, 2H,  $J=8.6$  Hz), 7.19–7.00 (m, 4H), 4.06 (m, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.28 (broad, 28H), 0.88 (t, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 164.69, 163.72, 162.05, 158.11, 134.45, 132.06, 131.62, 129.33, 128.72, 128.35, 126.87, 126.68, 123.26, 119.86, 117.37, 116.04, 115.00, 106.61, 93.07, 88.32, 68.29, 68.14, 31.86, 29.55, 29.31, 29.18, 26.08, 25.99, 22.66, 14.08. Elemental analysis for  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_3$ : calcd C 80.66, H 8.24, N 4.09; found C 80.11, H 8.79, N 4.07%.

**4.3.7. 1-Decyl-4-(4-{4-[5-(4-decyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]phenylethynyl}phenyl)piperazine, 6.** This compound was synthesized as described for compound **1**, using 1-decyl-4-(4-ethynylphenyl)piperazine (**15**), with similar work-up as described for compound **5**; yield 55% of a light yellow powder. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2921, 2849, 2209, 1602, 1515, 1496, 1468, 1244, 840, 818.  $^1\text{H}$

NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.09–8.04 (m, 4H), 7.62 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.44 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.01 (d, 2H,  $J=9.2$  Hz), 6.87 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 4.03 (m, 2H), 3.28 (t,  $J=5.2$  Hz), 2.59 (t,  $J=5.2$  Hz), 2.37 (m, 2H), 1.27 (broad, 28H), 0.88 (m, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$ : 165.32, 164.47, 162.71, 151.86, 133.52, 132.49, 129.37, 127.97, 127.31, 123.49, 116.76, 115.55, 113.02, 112.17, 93.98, 88.02, 68.98, 59.47, 53.53, 48.73, 32.56, 30.25, 29.99, 29.81, 28.26, 27.53, 26.68, 23.34, 14.77. Elemental analysis for C<sub>46</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: calcd C 78.59, H 8.89, N 7.97; found C 78.55, H 9.18, N 7.95%.

**4.3.8. 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-(4-ethynylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, 17.** (a) *Coupling with 2-methyl-3-butyn-2-ol.* A mixture of compound **9** (2.63 g, 5.76 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (42.0 mg, 0.06 mmol), CuI (5.7 mg, 0.03 mmol) and TPP (15.7 mg, 0.06 mmol) in TEA (50 ml) was kept at 60°C for 40 min. Pure 2-methyl-3-butyn-2-ol (0.95 ml, 8.64 mmol) was added and the mixture stirred under reflux for 4 h. After cooling, the mixture was filtered through a celite pad washing with THF (150 ml). The solvents were evaporated to give a yellow powder; yield 2.21 g (84%), m.p. 126.7°C. IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3369, 2923, 2852, 1612, 1495, 1258, 1170, 843. (b) *Protective group elimination as acetone.* The intermediate alkynol (2 g, 4.35 mmol) was dissolved in 40 ml of toluene. NaOH (0.5 g) was added and the mixture was slowly heated and acetone distilled off over 4 h. Toluene was removed under reduced pressure and the residue recrystallized from heptane to give 1.2 g (69%) of a pale yellow powder, m.p. 109.7°C. IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3273, 2956, 2918, 2850, 1610, 1496, 1478, 1260, 1177, 841. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.06 (m, 4 H), 7.63 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 7.01 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 4.03 (t, 2H), 3.24 (s, 1H), 1.82 (m, 2H), 1.28 (broad, 14H), 0.88 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 165.5, 164.2, 162.8, 133.4, 129.4, 127.3, 126.0, 124.8, 116.6, 115.7, 83.4, 80.6, 69.0, 32.6, 30.2, 30.0, 29.8, 26.7, 23.4, 14.8.

**4.3.9. 4-Iodophenyl 4'-decyloxybenzoate, 19.** 4-Decyloxy benzoic acid [20] (1.26 g, 4.55 mmol) and 4-iodophenol (1.09 g, 1.26 mmol) were suspended in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 ml) under Ar atmosphere. After addition of DCC (0.94 g, 4.55 mmol) and DMAP (0.049 g, 0.45 mmol) the mixture was stirred for 24 h. The resulting white precipitate was filtered off and washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml). The solvent was evaporated and the white solid recrystallized from ethanol to give 1.51 g (70%) of product, m.p. 86.9°C SmA, 87.8°C I. IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2946, 2918, 2851, 1724, 1606, 1510, 1283, 1265, 1206, 1169, 1053, 847, 758. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.11 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 7.72 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.97 (m,

4H), 4.03 (t, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.28 (broad, 14H), 0.88 (t, 3H).

**4.3.10. 2-[4-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl-ethynyl)phenyl]-5-(4-decyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole, 4.** Aryl bromide **18** (0.14 g, 0.36 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (25.5 mg, 0.036 mmol), CuI (3.4 mg, 0.018 mmol) and TPP (10.0 mg, 0.036 mmol) in TEA (30 ml) were kept at 60°C for 40 min. Compound **18** (0.146 g, 0.36 mmol), dissolved in 10 ml of THF, was then added dropwise. The reaction mixture was heated under reflux for a further 24 h and left to cool to room temperature. The precipitate was filtered, washing with TEA (50 ml). The solid residue was purified by column chromatography (silica gel, chloroform), and twice recrystallized from ethanol affording the pure product; yield 0.122 g (47%). IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2849, 1609, 1494, 1474, 1303, 1258, 1175, 1013, 840. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.11–8.06 (m, 6H), 7.68 (m, 4H), 7.50 (m, 2H), 7.02 (m, 4H), 4.03 (m, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.27 (broad, 28H), 0.87 (t, 6H). Elemental analysis for C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: calcd C 81.09, H 8.22, N 3.94; found C 81.04, H 8.29, N 3.87%.

**4.3.11. 4-Decyloxybenzoic acid 4-{4-[5-(4-decyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]phenylethynyl}phenyl ester, 7.** This compound was obtained by coupling between arylacetylene **17** and 4-iodophenyl 4'-decyloxybenzoate **19** using the same procedure as described for compound **4**; yield 61%. IR (KBr)  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2954, 2918, 2850, 1724, 1609, 1497, 1252, 841. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.08 (m, 6H), 7.69–7.60 (m, 4H), 7.25 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.01 (m, 4H), 4.05 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.28 (broad, 28H), 0.88 (t, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$ : 165.1, 164.8, 164.0, 163.9, 151.5, 133.6, 132.7, 129.1, 128.8, 127.1, 123.8, 122.8, 121.9, 116.3, 116.2, 115.7, 113.9, 91.8, 88.9, 68.6, 68.5, 32.1, 29.8, 29.6, 29.5, 29.3, 26.2, 22.9, 14.3. Elemental analysis for C<sub>49</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: calcd C 77.95, H 7.74, N 3.71; found C 77.48, H 7.56, N 3.73%.

### Acknowledgments

The authors thank Mrs Marly da Silveira Soldi (DSC measurements), also Prof. Edson Minatti and Fabio da Silva Miranda for free access to photophysical instruments. This work was supported by the agencies CNPq-Brazil and Funcitec/SC.

### References

- [1] S. Diele, A. Mac Dicke, E. Geiber, K. Meinel, D. Demus, H. Sackmann. *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **166**, 131 (1989); C.M. Paleos, D. Tsiourvas. *Angew. Chem. int. Ed. Engl.*, **107**, 1839 (1995); C. Tschierske, A. Lunow, H. Zschge. *Liq. Cryst.*, **8**, 885 (1990); K. Praefcke, K.B. Kohne, S. Diele, G. Pelzl, A. Kjaer. *Liq. Cryst.*, **11**, 1 (1992); G. Lattermann, G. Safer. *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **191**, 199



- (1990); A. Schaz, E. Valaityte, G. Lattermann. *Liq. Cryst.*, **31**, 1311 (2004).
- [2] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa. *J. mater. Chem.*, **6**, 1231 (1996); T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe. *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, 337 (1997); T. Sekine, Y. Takanashi, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe. *Jpn. J. appl. Phys.*, **1**, 1201 (1997); D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske. *J. mater. Chem.*, **9**, 661 (1999); D.R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. MacLennan, N.A. Clark, E. Korblova, D.M. Walba. *Science*, **278**, 1924 (1997); H.N. Shreenivasa Murthy, B.K. Sadashiva. *Liq. Cryst.*, **31**, 567 (2004).
- [3] D.M. Walba. *Science*, **270**, 250 (1995).
- [4] D.M. Walba, D.J. Dyer, T. Sierra, P.L. Cobben, R. Shao, N.A. Clark. *J. Am. chem. Soc.*, **118**, 1211 (1999); I.C. Sage. In *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. I, p 731, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Eds), Wiley-VCH, Weinheim (1998); C.C. Kwok, M.S. Wong. *Chem. Mater.*, **14**, 3158 (2002); C. Weder, C. Sarwa, A. Montali, G. Bastiaansen, P. Smith. *Science*, **279**, 835 (1998).
- [5] D.M. Walba, E. Korblova, J.E. MacLennan, D.R. Link, M.A. Glaser, N.A. Clark. *Science*, **288**, 2181 (2000).
- [6] D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske. *J. Am. chem. Soc.*, **122**, 1593 (2000).
- [7] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog. *Adv. Mater.*, **11**, 707 (1999).
- [8] B.K. Sadashiva, V.A. Ragunathan, R. Pratibha. *Ferroelectrics*, **243**, 249 (2000); H.N. Shreenivasa Murthy, B.K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, **29**: 1223 (2002).
- [9] W. Weissflog, H. Nasdasi, U. Dunemann, G. Pelzl, D. Diels, A. Eremin, H. Kresse. *J. mater. Chem.*, **11**, 2748 (2001).
- [10] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes. *Angew. Chem. int. Ed.*, **37**, 402 (1998); U. Mitschke, P. Bauerle. *J. mater. Chem.*, **10**, 1471 (2000); L.S. Hung, C.H. Chen. *Mater. Sci. Eng.*, **R 39**, 143 (2002); J. Li, D. Liu, Y. Li, C.-S. Lee, H.-L. Kwong, S. Lee. *Chem. Mater.*, **17**, 1208 (2005); Y. Shirota. *J. mater. Chem.*, **10**, 1 (2000); A.J. Heeger, M.A. Diaz-Garcia. *Curr. Opin. solid state mater. Sci.*, **3**, 16 (1998); R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck. *Nature*, **397**, 121 (1999); M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W.S. Wu. *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000); W.C. Molenkamp, M. Watanabe, H. Miyata, S.H. Tolbert. *J. Am. chem. Soc.*, **126**, 4476 (2004).
- [11] M.P. Aldred, A.J. Eastwood, S.M. Kelly, P. Vlachos. *Chem. Mater.*, **16**, 4928 (2004); P. Vlachos, B. Mansoor, M.P. Aldred, M. O'Neill, S.M. Kelly. *Chem. Commun.*, 2921 (2005); A. Bacher, P.G. Bentley, P.A. Glarvey, M. Grell, K.S. Whitehead, D.D.C. Bradley, M.L. Turner. *Synth. Met.*, **111**, 413 (2000); A.J. Eastwood, A.E.A. Contoret, S.R. Farrar, S. Fowler, S.M. Kelly, S.M. Khan, J.E. Nicholls, M. O'Neil. *Synth. Met.*, **121**, 1659 (2001); D. Haristoy, D. Tsiourvas. *Chem. Mater.*, **15**, 2079 (2003); C.-H. Lee, T. Yamamoto. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3993 (2001); A.E.A. Contoret, S.R. Farrar, M. O'Neill, J.E. Nicholls, G.J. Richards, S.M. Kelly, A.W. Hall. *Chem. Mater.*, **14**, 1477 (2002); S. Torgova, A. Strigazzi. *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **375**, 61 (2002); R. Giménez, M. Pinol, J.L. Serrano. *Chem. Mater.*, **16**, 1377 (2004); M. Grell, D.D.C. Bradley. *Adv. Mater.*, **11**, 895 (1999).
- [12] A.E.D. Contoret, S.R. Farrar, P.O. Jackson, S.M. Khan, L. May, M. O'Neill, J.E. Nicholls, S.M. Kelly, G.J. Richards. *Adv. Mater.*, **12**, 971 (2000).
- [13] D. Adam, T.F. Closs, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schumacher, P. Siemensmeyer. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 457 (1993); A.E.D. Contoret, P. Schumacher, J. Simmmer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer. *Nature*, **371**, 141 (1994); H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui. *Adv. Mater.*, **10**, 404 (1998); H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2639 (1998); K. Kogo, T. Goda, M. Funahashi, J.I. Hanna. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1595 (1998).
- [14] M. Kawamoto, H. Mochizuki, A. Shishido, O. Tsutsumi, T. Ikeda, B. Lee, Y. Shirota. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4887 (2003).
- [15] R. Cristiano, D.M.P.O. Santos, H. Gallardo. *Liq. Cryst.*, **32**, 7 (2005).
- [16] R. Cristiano, F. Ely, H. Gallardo. *Liq. Cryst.*, **32**, 15 (2005).
- [17] J. Bettenhausen, M. Greczmiel, M. Jandke, P. Strohmriegl. *Synth. Met.*, 223 (1997).
- [18] C.S. Wang, G.Y. Jung, Y.L. Hua, C. Pearson, M.R. Bryce, M.C. Petty, A.S. Batsanov, A.E. Goeta, J.A.K. Howard. *Chem. Mater.*, **13**, 1167 (2001).
- [19] D. Girdziunaite, C. Tschierske, E. Novotna, H. Kresse, A. Hetzheim. *Liq. Cryst.*, **10**, 397 (1991); K.J.K. Smmler, T.J. Dingemans, E.T. Samulski. *Liq. Cryst.*, **24**, 799 (1998); T.J. Dingemans, E.T. Samulski. *Liq. Cryst.*, **27**, 131 (2000); H.H. Sung, H.C. Lin. *Liq. Cryst.*, **31**, 831 (2004).
- [20] T.J. Dingemans, N.S. Murthy, E.T. Samulski. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8845 (2001).
- [21] K. Sonogashira. *J. organomet. Chem.*, **653**, 46 (2002).
- [22] M. Aroney, J.W. Le Fèvre. *J. chem. Soc. (London)*, 2161 (1960).
- [23] H. Gallardo, L. Maurmann. *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **378**, 23 (2002).
- [24] S. Chandrasekhar, G.G. Nair, D.S.S. Rao, K. Praefcke, D. Blunk. *Liq. Cryst.*, **24**, 67 (1998).
- [25] D. Hohnholz, K.-H. Schweikart, L.R. Subramanian, A. Wedel, W. Wischert, M. Hanack. *Synth. Met.*, **110**, 141 (2000).
- [26] A.A. Merlo, J.E. Braun, U.B. Vasconcelos, F. Ely, H. Gallardo. *Liq. Cryst.*, **27**, 657 (2000).
- [27] F. Ely, G. Conte, A.A. Merlo, H. Gallardo. *Liq. Cryst.*, **31**, 1413 (2004).

*Synthetic Communications*<sup>®</sup>, 36: 951–958, 2006  
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC  
ISSN 0039-7911 print/1532-2432 online  
DOI: 10.1080/00397910500466470



## New 1,4-Diaryl [1,2,3]-Triazole Liquid Crystals Using a Click Reaction

**Gilmar Conte and Rodrigo Cristiano**

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina,  
Campus Trindade, Florianópolis, Brazil

**Fernando Ely**

Divisão de Mostradores de Informação, Centro de Pesquisas Renato  
Archer, Campinas, Brazil

**Hugo Gallardo**

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina,  
Campus Trindade, Florianópolis, Brazil

**Abstract:** New nonlinear compounds containing 1,4-diaryl-[1,2,3]-triazole were prepared using a straightforward and efficient method for the regioselective synthesis of [1,2,3]-triazoles. The methodology consists of a Cu(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition of aryl azides to terminal arylacetylenes (click reaction). All compounds exhibited liquid-crystalline profile.

**Keywords:** 1,3-Dipolar cycloaddition, liquid crystals, [1,2,3]-triazoles

During the past decades a large number of liquid-crystalline compounds containing heterocyclic units have been synthesized.<sup>[1–4]</sup> This research field has grown even more in the recent years because of improvements in synthetic methodologies. The interest in such compounds arises from the fact that the incorporation of heteroatoms can result in large changes in the corresponding liquid-crystalline phases and/or in the physical properties of the observed

Received in the USA October 12, 2005

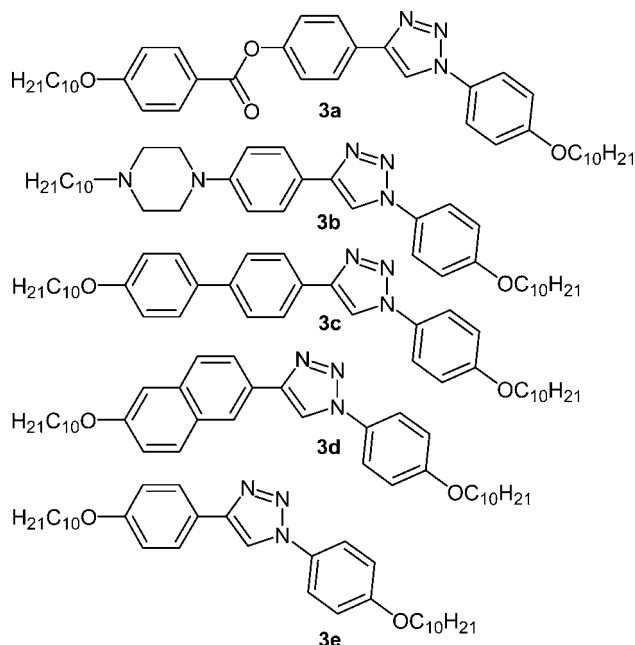
Address correspondence to Hugo Gallardo, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, CEP 88040 900, Florianópolis, SC, Brazil. E-mail: hugo@qmc.ufsc.br



phases, because most of the usual heteroatoms (S, O, and N) introduced are chemically classified as more polarizable than carbon.<sup>[5–7]</sup>

In particular, [1,2,3]-triazoles are useful targets in chemical synthesis because they have been associated with a wide variety of interesting properties. These un-natural *N*-heterocyclic compounds with large biological activity exhibit great potential in material chemistry as dyes, corrosion inhibitors, photostabilizers, and photographic materials.<sup>[8,9]</sup> In this context, we have explored the synthesis of liquid-crystalline materials based on 1,4-disubstituted [1,2,3]-triazole, aiming at new highly anisometric organic architectures with special properties (Figure 1).

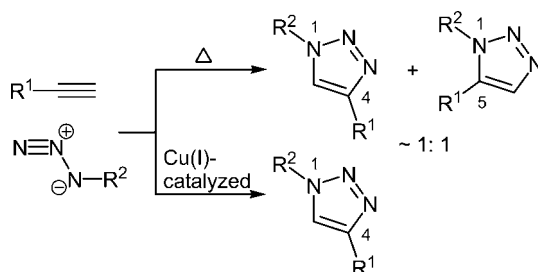
The most general methodology described in literature for the synthesis of five-membered ring heterocycles is the 1,3-dipolar cycloaddition reaction. In particular, when the reaction occurs between alkyl or aryl azides and terminal acetylenes, [1,2,3]-triazole are obtained.<sup>[10,11]</sup> Combinations of substituents on the azide and the alkyne allow the preparation of many *N*-substituted structures. If the cycloaddition is thermally conducted, a mixture 1:1 of the 1,4- and 1,5-regioisomers is usually obtained. To improve the 1,4-regioselectivity, reactions were carried out using a catalytic amount of Cu(I) or Cu(II) salts and sodium ascorbate, with water as solvent or still in encapsulated systems<sup>[12,13]</sup> (Scheme 1). The catalytic mechanism has been investigated in detail by Fahmi et al., who recently proposed a consistent cycle.<sup>[14]</sup>



**Figure 1.** 1,4-Diaryl [1,2,3]-triazole liquid crystals.

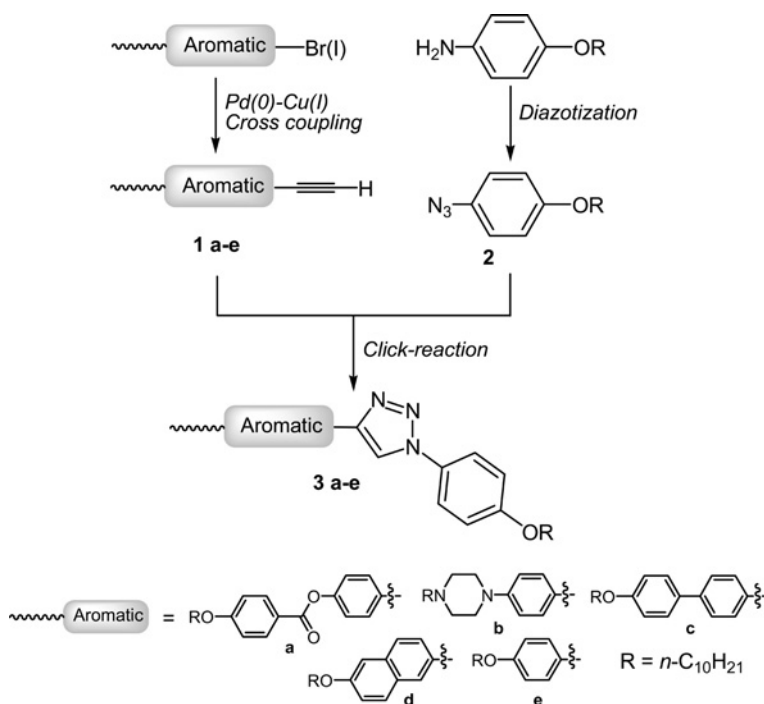
## [1,2,3]-Triazole Liquid Crystals

953



**Scheme 1.** Regioselectivity in 1,3-dipolar cycloaddition for [1,2,3]-triazoles.

In this work, the synthesis of the targets was carried out as described in Scheme 2. The aryl azide **2** was prepared by nucleophilic displacement from diazonium salt of 4-*N*-decyloxyaniline. Terminal aryl acetylenes **1a–e** were synthesized from their respective aryl halides (bromide or iodide) via a palladium-copper-catalyzed cross-coupling reaction (*Sonogashira's* coupling) using the commercial 2-methyl-3-butyn-2-ol followed by protective group elimination, with acetone.<sup>[15]</sup> To get the desired asymmetrical bent core



**Scheme 2.** Synthesis of the targets **3a–e** by Cu(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition (click reaction).

**Table 1.** Synthetic yields and respective phases for compounds **3a–e**

Product	Yield (%)	Phases transitions (°C) <sup>a</sup>
<b>3a</b>	56	Cr 137.6 SmC 221.6 N 226.0 I
<b>3b</b>	65	Cr 159.1 SmC 216.2 I
<b>3c</b>	74	Cr 183.3 SmC 245.5 I
<b>3d</b>	80	Cr 148.0 SmC 194.2 I
<b>3e</b>	98	Cr 144.5 SmC 164.1 SmA 168.6 I

<sup>a</sup>Observed by polarized optical microscopy.

liquid-crystalline molecules **3a–e**, several procedures using the click reaction (Cu(I)-catalyzed) were tested to selectively prepare the 1,4-disubstituted regioisomer. Best results were achieved by using a mixture of ethanol/water and catalytic amounts of Cu(I) and triethylamine (TEA) as additive.<sup>[12]</sup> This way the goals were obtained in high degree of purity and in good chemical yields (Table 1).

The structure assignment of [1,2,3]-triazole was done based on its <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra and comparing them with the relevant literature data.<sup>[16,17]</sup> The <sup>1</sup>H NMR spectra for compounds **3a–e** showed a single signal for the triazole-H-5, which varied from 7.99 up to 8.32 ppm. In addition, <sup>13</sup>C NMR spectra showed the chemical shifts for C-5 and C-4 of the triazole ring in the range from 148.68 up to 148.00 ppm and from 132.5 to 130.65 ppm, respectively. Such values are very similar to those found in the literature for the 1,4-regioisomer.<sup>[18]</sup> The other signals of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR are in complete agreement with the assigned structures, and they are listed in the experimental section.

The transition temperatures, phase attribution, and texture observation were investigated by polarized optical microscopy. As expected, all the compounds showed liquid-crystalline behavior (Table 1), in particular the layered smectic C phase.

In conclusion, this article demonstrated a general, straightforward, and efficient protocol for the regioselective synthesis of functionalized 1,4-disubstituted [1,2,3]-triazoles. The method consists in a Cu(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition of aryl azides to terminal arylacetylenes (click reaction). This versatile synthetic route allowed us to obtain non linear 1,4-disubstituted liquid-crystalline compounds based on [1,2,3]-triazole in good chemical yields and purity.

## EXPERIMENTAL

The melting points, thermal transitions, and mesomorphic textures were determined using an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo FP-90 heating stage and a PM-30 exposure control unit. Each analytical

**[1,2,3]-Triazole Liquid Crystals****955**

sample was homogeneous, as confirmed by TLC performed on silica gel (Kieselgel 60 F 254-Merck) plates, which were visualized with UV light. Flash chromatography was performed with Merck silica gel 60 (230–400 mesh).  $^1\text{H}$  NMR spectra were determined on a Varian Mercury Plus 400-MHz instrument, with tetramethylsilane (TMS) as the internal standard.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Varian Mercury Plus 100-MHz spectrometer. Elemental analyses were within  $\pm 0.4\%$  of theoretical values and were determined on a Perkin-Elmer 2400 instrument.

**1-Azido-4-decyloxy-benzene (2)**

4-*N*-decyloxyaniline 8.03 g (32.14 mmol) was dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) and  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  (20 mL).  $\text{NaNO}_2$  (2.37 g, 34.33 mmol) dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) was added dropwise to the mixture cooled at  $0^\circ\text{C}$ . The mixture was stirred for 10 min, then  $\text{NaN}_3$  (2.09 g, 32.25 mmol) dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) was added slowly, keeping the temperature under  $2^\circ\text{C}$ . The resultant suspension was stirred for 20 more min, and then the phases were separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether ( $3 \times 50\text{ mL}$ ). The combined organic phases were dried under  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the solvents evaporated. The residue was purified by column chromatography (silica gel, hexane), furnishing the product as yellow oil.

Yield: 6.51 g (73%). IR (KBr):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2926, 2855, 2111, 1503, 1464, 1283, 1244,  $825\text{ cm}^{-1}$ .

**General Procedure for Synthesis of Compounds 3a–e**

A mixture of respective terminal arylacetylene (0.677 mmol),  $\text{CuI}$  (6 mg, 0.067 mmol), and triethylamine (9  $\mu\text{L}$ , 0.067 mmol) in 20 mL of ethanol/water 1:1 was stirred vigorously for 30 min. Then, 1-azido-4-decyloxy-benzene (2) (0.186 g, 0.677 mmol) dissolved in 5 mL of ethanol/water 1:1 was added dropwise, and the resultant heterogenic mixture kept at  $60^\circ\text{C}$  for 48 h. After cooling, the suspension was poured into water (30 mL). The solid was filtered, washed with water, and purified by recrystallization from heptane to afford a white powder.

**Phenyl 4-[1-(4-Decyloxyphenyl)-1*H*-[1,2,3]-triazol-4-yl]-4-decyloxybenzoate (3a)**

Yield: 0.247 g (56%). IR (KBr): 3100, 2953, 2919, 2849, 1733, 1607, 1522, 1494, 1288, 1256, 1170, 1024,  $815\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 6 H), 1.28 (m, 24 H), 1.48 (m, 4 H), 1.82 (q,  $J$  = 6.8 Hz, 4 H), 4.03 (m, 4 H), 6.97 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H), 7.03 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H), 7.30 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H), 7.67 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H), 7.95 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H),

8.09 (s, 1 H), 8.15 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.36, 22.92, 26.23, 29.34, 29.41, 29.56, 29.60, 29.79, 32.13, 68.59, 68.74, 114.57, 115.56, 118.04, 121.62, 122.41, 122.57, 127.15, 128.26, 130.51, 132.55, 148.00, 151.31, 159.73, 163.85, 165.13$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_4$ : C, 75.31; H, 8.48; N, 6.43. Found: C, 75.38; H, 8.08; N, 6.65.

**1-Decyl-4-{4-[1-(4-decyloxyphenyl)-1*H*-[1,2,3]-triazol-4-yl]-phenyl}-piperazine (3b)**

Yield: 0.264 g (65%). IR (KBr): 3102, 2920, 2849, 1619, 1520, 1468, 1247, 1040,  $809\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (m, 6 H), 1.26 (m, 26 H), 1.51 (m, 4 H), 1.80 (m, 2 H), 2.39 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 2.61 (t,  $J = 4.8$  Hz, 4 H), 3.27 (t,  $J = 4.8$  Hz, 2 H), 4.00 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 6.98 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.01 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.64 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.78 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H), 7.99 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.36, 22.93, 26.24, 27.10, 27.85, 29.41, 29.60, 29.83, 32.15, 48.93, 53.42, 59.10, 68.71, 115.49, 116.07, 116.95, 121.72, 122.32, 126.96, 130.70, 148.54, 151.47, 159.55$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{59}\text{N}_5\text{O}$ : C, 75.83; H, 9.88; N, 11.64. Found: C, 75.42; H, 9.53; N, 11.33.

**4-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-1-(4-decyloxyphenyl)-1*H*-[1,2,3]-triazole (3c)**

Yield: 0.305 g (74%). IR (KBr): 3112, 2918, 2849, 1606, 1524, 1472, 1256, 1032,  $814\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (m, 6 H), 1.28 (m, 28 H), 1.84 (m, 4 H), 4.02 (m, 4 H), 6.92 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 6.96 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.50 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H), 7.58 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.61 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.87 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 8.05 (s, 1 H). Anal. calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_2$ : C, 78.77; H, 9.09; N, 6.89. Found: C, 78.42; H, 8.89; N, 6.98.

**4-(6-Decyloxynaphthalen-2-yl)-1-(4-decyloxy-phenyl)-1*H*-[1,2,3]-triazole (3d)**

Yield: 0.315 g (80%). IR (KBr): 3120, 2918, 2851, 1613, 1520, 1468, 1252, 1045,  $814\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (m, 6 H), 1.28 (m, 22 H), 1.49 (m, 6 H), 1.84 (m, 4 H), 4.02 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2 H), 4.09 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 7.04 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2 H), 7.15 (s, 1 H), 7.18 (dd,  $J = 8.8$  and  $2.4$  Hz, 1 H), 7.69 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2 H), 7.79–7.81 (m, 2 H), 7.94 (dd,  $J = 8.8$  and  $1.6$  Hz, 1 H), 8.17 (s, 1 H), 8.32 (s, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.36, 22.92, 26.25, 26.36, 29.57, 29.81, 32.13, 68.33, 68.74, 106.81, 115.56, 117.92, 119.91, 122.40, 124.57, 124.70, 125.70, 127.61, 129.14, 129.89, 130.63, 134.75, 148.68, 157.78, 159.69$ . Anal. calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_2$ : C, 78.17; H, 9.15; N, 7.20. Found: C, 77.75; H, 8.87; N, 7.06.

**1,4-bis-(4-Decyloxyphenyl)-1H-[1,2,3]-triazole (3e)**

Yield: 0.353 g (98%). IR (KBr): 3108, 2921, 2853, 1617, 1561, 1521, 1470, 1304, 1254, 1030, 818  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90 (m, 6 H), 1.27 (m, 24 H), 1.45 (m, 4 H), 1.80 (m, 4 H), 4.00 (m, 4 H), 6.97 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H), 7.02 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H), 7.63 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H), 7.65 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H), 8.00 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.27, 14.36, 22.83, 22.92, 25.92, 26.29, 29.38, 29.51, 29.56, 29.65, 29.82, 31.80, 32.13, 68.34, 68.71, 115.10, 115.51, 117.22, 122.32, 123.10, 127.32, 130.65, 148.37, 159.60. Anal. calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_2$ : C, 76.50; H, 9.63; N, 7.87; Found: C, 76.45; H, 9.41; N, 7.83.

**ACKNOWLEDGMENTS**

We thank the CNPq, PRONEX, FAPESP, and Funcitec/SC agencies for financial support.

**REFERENCES**

1. Demus, D.; Zashcke, H. *Flüssige Kristalle in Tabellen*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1984; Vol. 2.
2. Gallardo, H.; Favarin, I. New mesogenic thiophene and furane derivatives. *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 115–125.
3. da Silva, L.; Gallardo, H.; Begnini, I. M.; Magnago, R. Liquid crystals containing the isoxazole and tetrazole heterocycles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *432*, 1–13.
4. Gallardo, H.; Maurmann, L. Synthesis of thermotropic liquid crystals derived from phenylpiperazine containing an enyne unit. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *378*, 23–34.
5. Vasconcelos, U. V.; Dalmolin, E.; Merlo, A. A. Synthesis and thermal behavior of new N-heterotolan liquid crystals. *Org. Lett.* **2005**, *7* (5), 1027–1030.
6. Cristiano, R.; Ely, F.; Gallardo, H. Light-emitting bent-shape liquid crystals. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 15–25.
7. Paraskos, A. J.; Swager, T. M. Effects of desymmetrization on thiophene-based bent-rod mesogens. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4543–4549.
8. Calderone, V. Large-conductance,  $\text{Ca}^{2+}$ -activated  $\text{K}^+$  channels: Function, pharmacology and drugs. *Curr. Med. Chem.* **2002**, *9*, 1385–1395.
9. Sharp, J. T. In synthetic applications of 1,3-dipolar cycloaddition chemistry toward heterocycles and natural products. Padwa, A., and Pearson, W. H., (Eds.); Wiley: New York, 2002; Chap 4 pp. 473–538.
10. Lwowsky, W. *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; Padwa, A., (Eds.); Wiley-Interscience: New York, 1984; Vol. 1, Chap 4 pp. 621–627.
11. Fan, W.-Q.; Katritzky, A. R. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Pergamon Press: New York, 1996; Vol. 4, pp. 1–126.
12. Gallardo, H.; Ely, F.; Bortoluzzi, A. J.; Conte, G. Applying click chemistry to synthesis of chiral [1,2,3]-triazole liquid crystals. *Liq. Cryst.* **2005**, *32* (6), 667–671.

13. Conte, G.; Ely, F.; Gallardo, H. Investigating the synthesis of chiral LCs base on the [1,2,3]-triazole ring. *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 1213–1222.
14. Fahmi, H.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 210–216.
15. Cristiano, R.; Vieira, A. A.; Ely, F.; Gallardo, H. Synthesis and characterization of luminescent hockey stick–shape liquid crystalline compounds. *Liq. Cryst.* **2005**, in press.
16. Calderone, V.; Giorgi, I.; Livi, O.; Martinotti, E.; Mantuano, E.; Martelli, A.; Nardi, A. Benzoyl and/or benzyl substituted 1,2,3-triazoles as potassium channel activators VIII. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, 40, 521–528.
17. Ferrarini, P. L.; Livi, O. 1,3-Dipolar cycloaddition of 8-azidotetrazolo [1,5-A] [1,8] naphthyridine to alkynes. *Farmaco* **1978**, 33, 543–550.
18. Gilchrist, T. L.; Gymer, G. E. 1,2,3-Triazoles. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., and Boulton, A. J., (Eds.); Academic Press: New York, London, 1974; Vol. 16, pp. 33–85.

# 1,4-Diaryl and Schiff's base [1,2,3]-triazole derivative liquid crystalline compounds

RODRIGO CRISTIANO, DEISE MARIA PEREIRA DE OLIVEIRA SANTOS, GILMAR CONTE and HUGO GALLARDO\*

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil, 88040-900

(Received 22 May 2006; accepted 23 June 2006)

Regioselective synthesis of [1,2,3]-triazoles based on the 'click-reaction', involving the Cu(I)-catalysed 1,3-dipolar cycloaddition of aryl azide to terminal arylacetylenes, was successfully employed in the preparation of two series of non-linear mesogens, based on 1,4-diaryl-[1,2,3]-triazole (**Ia–e**) and with Schiff's base units (**IIa–c**). Their mesophases were characterized by polarizing optical microscopy and differential scanning calorimetry. All final compounds exhibited preferentially the SmC phase. In addition, compounds of series **I** showed weak blue fluorescence in solution ( $\lambda_{\text{max. em.}}$  = 380–386 nm) with poor quantum yields and a Stokes shift of around 90 nm.

## 1. Introduction

Liquid crystals containing heterocyclic units are of crucial importance in the design and synthesis of novel advanced functional materials, where liquid crystalline phases, polarity, geometry, luminescence and others properties of the molecule may be varied through the introduction of heteroatoms [1, 2]. Furthermore, luminescent liquid crystals are of interest since their self-organizing properties can be exploited to improve device performance and to achieve linearly polarized electroluminescence [3]. [1,2,3]-Triazole comprises an unnatural *N*-heterocyclic ring which gives this molecule a high level of biological activity [4], and also a great potential in materials chemistry for the production of dyes, corrosion inhibitors, photostabilizers and photographic materials [5]. Some [1,2,3]-triazole derivative compounds exhibit fluorescence [6], as studied by Wang *et al.* in relation to their bioconjugation and bioimaging applications [7].

The most useful technique available to prepare this five-membered ring heterocycle is the 1,3-dipolar cycloaddition of azides to alkynes (Huisgen reaction), which is known as the 'cream of the crop' of click chemistry reactions [8]. Combinations of the substituents on alkyne and azide allow the synthesis of many *N*-substituted structures. The employment of a catalytic amount of Cu(I) or Cu(II) salts and sodium ascorbate, with water as the solvent, plays an important role in the control of the 1,4-regioselectivity [9, 10]. The catalytic

mechanism has been investigated in detail by Fahmi *et al.*, who recently proposed a consistent cycle [11]. The click-reaction has been applied successfully by our group in the synthesis of new [1,2,3]-triazole derivative chiral mesogens which showed SmA, SmC\* and helical N\* (cholesteric) phases [10, 12]. Also, we have previously described the synthetic procedure for regioselective synthesis of 1,4-diaryl-[1,2,3]-triazole with a non-linear shape (compounds **Ia–e**, figure 1) [13].

In this paper, we report the mesomorphic behaviour and photophysical properties for compounds **Ia–e** and the synthesis of a further three new [1,2,3]-triazole-based mesogens containing Schiff's base units (compounds **IIa–c**, figure 1), by applying the click-reaction, as well as their mesomorphic behaviour. The triazole unit plays an important role since it acts as a linker between the conjugated segments of the compound and also because it has a good electron affinity, potentially acting as an electron-transporting material.

## 2. Results and discussion

### 2.1. Synthesis

The final compounds **Ia–e** were prepared with a high degree of purity and in good chemical yields through the Cu(I)-catalysed 'click-reaction' between 1-azido-4-decyloxybenzene **2** and the respective terminal arylacetylenes, using a mixture of ethanol/water and catalytic amounts of Cu(I) and triethylamine (TEA) as the additive [13] (scheme 1). Under the same conditions it was possible to prepare the [1,2,3]-triazole ring from

\*Corresponding author. Email: hugo@qmc.ufsc.br



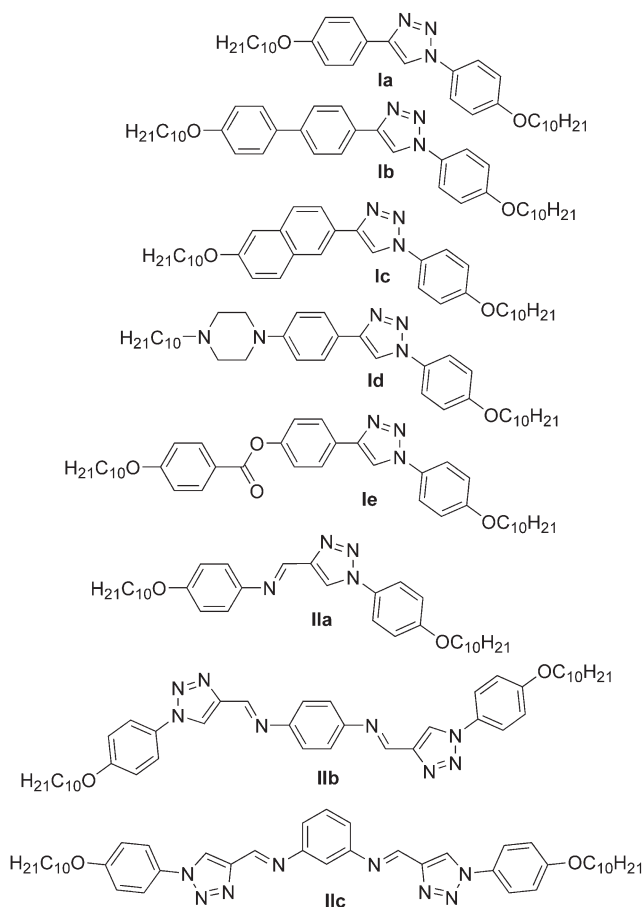


Figure 1. Chemical structures of the final synthesized molecules.

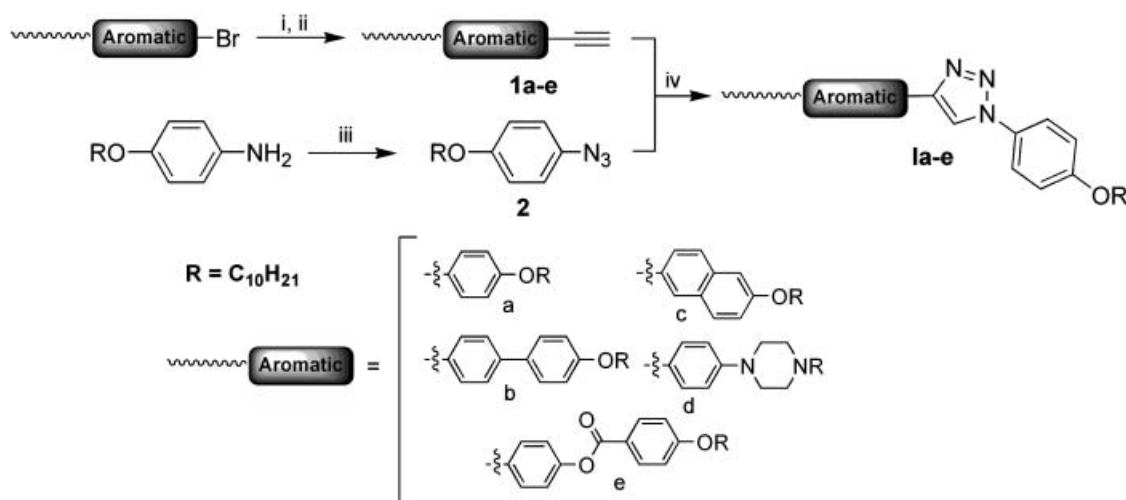
propargyl alcohol and compound **2**, furnishing compound **3** (scheme 2). The alcohol was oxidized by manganese (II) oxide to give compound **4**, a building

block containing the aldehyde unit, which was further reacted with the respective arylamines affording final compounds **IIa–c** with Schiff's base units.

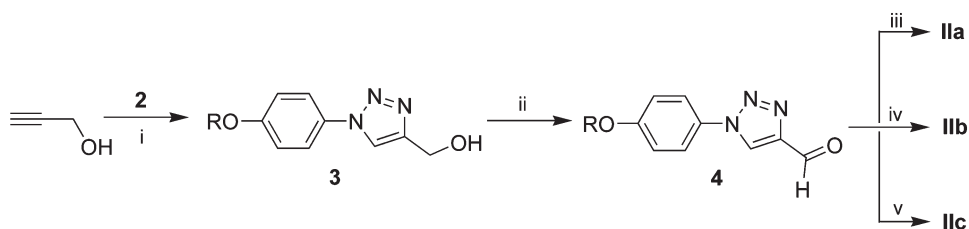
## 2.2. Mesophases and thermal properties

All the compounds showed liquid crystalline behaviour, in particular the smectic C phase (SmC) which appeared to be dominant in all the structures (figure 2). The transition temperatures and phase assignments for the materials were investigated by thermal polarizing optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The optical observations were performed using clean untreated glass slides. The results are given in table 1.

In a previous study we reported that displacement of the heterocycle [1,2,3]-triazole to the central position in a chiral liquid crystal resulted in it showing the SmA\* phase, and lowered the melting point significantly in comparison with compounds containing the [1,2,3]-triazole in the terminal position [12]. However, the thermal results for compounds **Ia–e** indicate that elongation of the aromatic core stabilizes the SmC phase and the SmA phase disappears completely. Compound **Ia**, with only three aromatic rings, exhibits the shortest LC range with SmA and SmC phases. Although DSC analysis could not be used effectively to separate the SmC–SmA from SmA–I transitions, the presence of the SmA phase was confirmed through microscopy. This phase separates out from the dark isotropic liquid in the form of bâtonnets which coalesce and build up the characteristic focal-conic texture, figure 3 (a). On cooling, the focal-conics develop into the broken fan-shaped texture typical of the SmC phase, figure 3 (b).



Scheme 1. Reagents: i. 2-Methyl-3-butyn-2-ol,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , CuI, TPP, TEA; ii. NaOH, toluene; iii. 1)  $\text{NaNO}_2$ , HCl,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2)  $\text{NaN}_3$ ; iv. CuI, TEA,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  1/1.



Scheme 2. Reagents: i. **2**, CuI, TEA, H<sub>2</sub>O/EtOH 1/1; ii. MnO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; iii. 4-decyloxyaniline, EtOH; iv. *p*-phenylenediamine, EtOH; v. *m*-phenylenediamine dihydrochloride, EtOH.

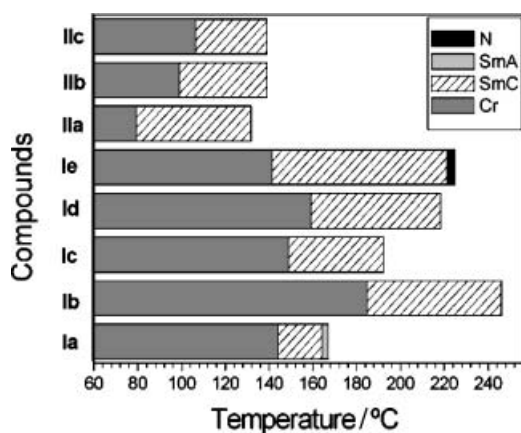
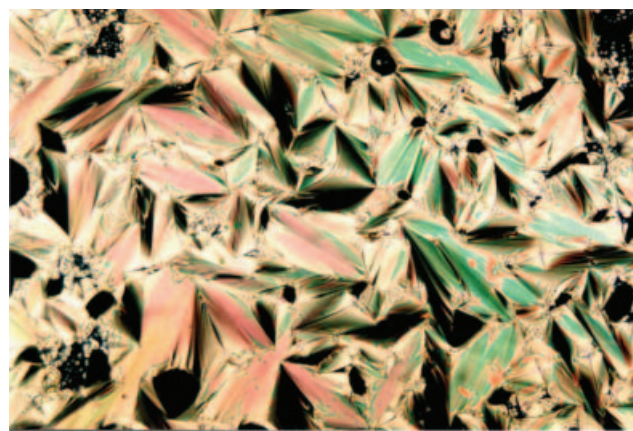


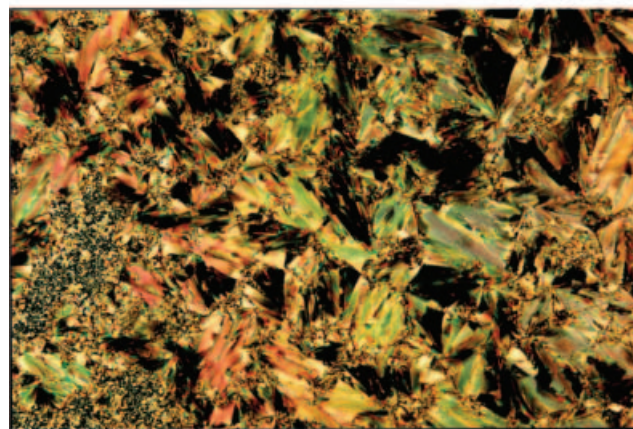
Figure 2. Comparative mesomorphic profile of the final compounds.

Table 1. Transition temperatures (°C) and enthalpy changes ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ ), in parentheses of final compounds **Ia–e** and **IIa–c**: determined by optical microscopy and DSC measurements  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Compound	Transition	Heating	Cooling
<b>Ia</b>	CrI–CrII	138.2 (21.6)	114.5 (–27.8)
	CrII–SmC	144.2 (20.2)	140.0 (–23.4)
	SmC–SmA	164.1 (broad)	160.8 (broad)
	SmA–I	167.2 (8.90)	166.3 (–9.16)
<b>Ib</b>	CrI–CrII	136.3 (2.70)	130.6 (–2.90)
	CrII–SmC	184.9 (30.3)	178.1 (–26.0)
	SmC–I	246.1 (6.98)	242.3 (–6.83)
<b>Ic</b>	Cr–SmC	148.8 (37.3)	129.0 (–37.0)
	SmC–I	192.4 (7.77)	191.3 (–7.96)
<b>Id</b>	Cr–SmC	159.4 (12.7)	153.5 (–12.8)
	SmC–I	218.3 (7.29)	212.3 (–5.60)
<b>Ie</b>	Cr–SmC	141.6 (24.8)	131.8 (–19.1)
	SmC–N	221.5 (3.16)	220.1 (–3.62)
	N–I	224.8 (1.11)	223.5 (–1.65)
<b>IIa</b>	Cr–SmC	79.58 (31.2)	76.70 (–39.7)
	SmC–I	131.7 (8.09)	128.7 (–7.59)
<b>IIb</b>	Cr–SmC	98.99 (19.7)	93.42 (–18.1)
	SmC–I	138.9 (broad)	136.0 (broad)
<b>IIc</b>	Cr–SmC	106.5 (26.6)	101.8 (–26.5)
	SmC–I	139.0 (8.58)	135.7 (–8.35)



(a)



(b)

Figure 3. Photomicrographs of (a) the focal-conic texture of the SmA phase at 166°C and (b) the broken fan-shaped texture of the SmC phase at 164.1°C for compound **Ia** (33x).

Compounds **Ib**, **c** and **d** with biphenyl, naphthyl and phenylpiperazine in the aromatic rigid core, respectively, show only the SmC phase within a large temperature range. For all of them, on cooling from the isotropic liquid, bâtonnets appear which develop into a broken-fan shaped texture (figure 4).

Compound **Ie** showed the largest LC temperature range of around 80°C, with the SmC phase and a short nematic phase. The DSC thermograms for this

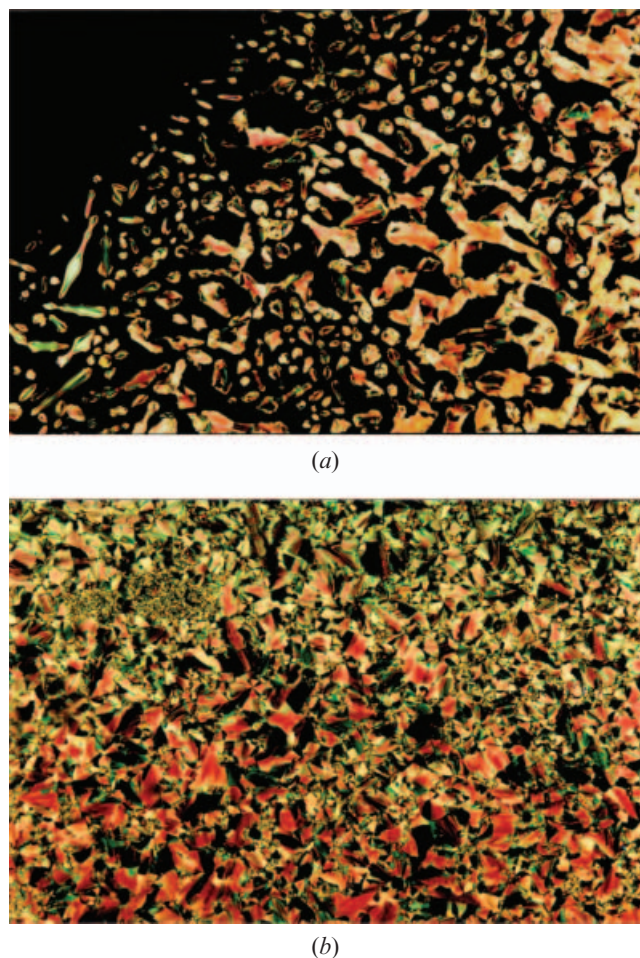


Figure 4. Representative photomicrographs for compounds showing only the SmC phase: (a) appearance of bâtonnets at 191.5°C on cooling the isotropic liquid entering in the SmC phase, and (b) further cooling leading to a broken fan-shaped SmC texture at 179.6°C for compound **1c** (33x).

compound are shown in figure 5. On heating, the compound melts to the SmC phase at 141.6°C and goes to the nematic phase just below the clearing point at 224.8°C. At a rate of 10°C min<sup>-1</sup>, it was impossible to separate the two peaks in the DSC thermogram, figure 5(a), but with a low rate of 1°C min<sup>-1</sup>, in the region 210–250°C, these peaks were well defined, figure 5(b), and the N–I and SmC–N transitions established. The low enthalpy value of around 1 kJ mol<sup>-1</sup> is characteristic of an N–I transition, which was also confirmed by optical microscopy. Upon cooling the schlieren nematic texture changes to the schlieren SmC phase with a clearly visible fingerprint region between the two phases, characterizing a N–SmC transition.

Schiff's base derivatives **IIa–c** showed only SmC phases with a schlieren texture observed by microscopy.

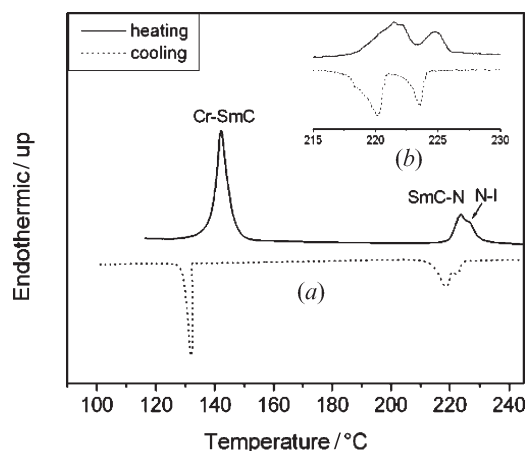


Figure 5. (a) Thermogram obtained by DSC analysis at 10°C min<sup>-1</sup> showing the thermal transitions for compound **1e**. (b) Thermogram in the region from 215 to 230°C at 1°C min<sup>-1</sup> showing the separation of SmC–N and N–I transition peaks for compound **1e**.

Melting points of these compounds were lower than those of the series **Ia–e**, even though **IIb** and **c** possess five aromatic rings. This observation is due to the presence of an imine group. The different substitution pattern on the benzene central core (*para* and *meta*) in compounds **IIb** and **c** was not sufficient to promote significant changes in the calamitic mesomorphic behaviour, as expected. This may be due to the presence of five-membered rings in which the 1,4 substitution (not collinear) recovers the linearity lost by the 1,3-substituted benzene core in compound **IIc**. A typical thermogram obtained by DSC analysis of compound **IIc** is presented in figure 6. On heating, the compound melts at 106.5°C to the SmC phase and goes to an

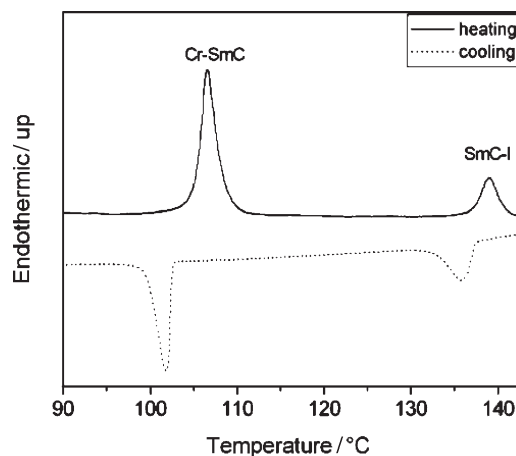


Figure 6. A representative thermogram for compounds exhibiting only SmC phases, obtained by DSC at 10°C min<sup>-1</sup> showing the thermal transitions of compound **IIc**.



isotropic liquid at 139°C. The same pattern is observed on cooling.

### 2.3. Fluorescence properties

These properties were only measured for compounds 1,4-diaryl-[1,2,3]-triazoles **Ia–e** due to the very poor fluorescence of Schiff's base derivatives **IIa–c**. The UV-vis absorption and fluorescence spectroscopy data in chloroform solution for compounds **Ia–e** are summarized in table 2.

The UV spectra of triazoles **Ia–e** show an intense single band due to  $\pi-\pi^*$  transitions with wavelength maxima between 274 and 297 nm ( $\epsilon=10\,000\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ). These compounds display very weak blue emission with wavelength maxima at around 380 nm. The extension in the conjugated system and the coplanarity, as seen in compound **Ic** (with a naphthyl rigid core), lead to better results with photoluminescence quantum ( $\Phi$ ) yields of 22.8%, a moderate luminescence for electroluminescent device applications.

Table 2. Photophysical data of 1,4-diaryl-[1,2,3]-triazoles **Ia–e** in chloroform solution.

Compound	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}^{\text{a}}$	$\Phi_{\text{Fluor.}}^{\text{b}}$
<b>Ia</b>	265	380	0.004
<b>Ib</b>	297	386	0.074
<b>Ic</b>	294	386	0.228
<b>Id</b>	287	385	0.092
<b>Ie</b>	274	380	0.005

<sup>a</sup>Excitation wavelength: 290 nm. <sup>b</sup>Determined relative to standard quinine sulphate ( $\Phi_{\text{Fluor.}}=0.546$ ).

### 3. Conclusions

In summary, two series of new [1,2,3]-triazole-based liquid crystalline compounds were synthesized by applying Cu(I)-catalysed 1,3-dipolar cycloaddition of 1-azido-4-decyloxybenzene **2** to several terminal acetylenes (click-reaction). For series **Ia–e**, this synthetic route yielded luminescent non-linear mesogens exhibiting mainly the SmC phase within a wide temperature range, as observed by optical microscopy and DSC. Luminescence properties of this series were evaluated, showing weak blue emission peaking at around 380 nm. A second series (**IIa–c**) comprising three non-linear compounds containing Schiff's base units, was prepared by functional group transformation leading to an aldehyde group in the part containing the [1,2,3]-triazole, and subsequent reaction with the respective arylamines. These compounds only exhibited the SmC phase, as observed by optical microscopy and DSC, and had lower melting points compared with series **I**. All

compounds in the two series showed a stable SmC phase and are good candidates for the design of new ferroelectric materials.

## 4. Experimental

### 4.1. Characterization

Elemental analyses were carried out using a Perkin Elmer model 2400 instrument. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer model 283 spectrometer in KBr discs. <sup>1</sup>H NMR spectra were obtained with a Varian Mercury Plus 400 MHz instrument using tetramethylsilane (TMS) as the internal standard. <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Varian Mercury Plus 100 MHz spectrometer. The melting points, thermal transitions and mesomorphic textures were determined using an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo FP-82 heating stage and an exposure control unit PM-30. DSC measurements were carried out using Shimadzu equipment with a DSC-50 module. A Hitachi UV-Vis model 3000 spectrophotometer was used to record absorption spectra. Fluorescence spectra were recorded on a Hitachi-F-4500.

### 4.2. Materials

All the reagents were obtained from commercial sources and used without further purification. We have recently reported the synthetic procedure for 1,4-diaryl derivative compounds **Ia–e** [13]. The organic solvents were commercial grade except THF (HPLC grade) and all were dried by traditional methods. In general, all the compounds were purified by column chromatography on silica gel (60–120 mesh), and crystallization from analytical grade solvents. The purity of the sample was confirmed by thin layer chromatography (Merck Kieselgel 60F254).

### 4.3. Synthesis

**4.3.1. [1-(4-Decyloxyphenyl)-1H-[1,2,3]-triazol-4-yl]methanol, 3.** A mixture of 1-azido-4-decyloxybenzene **2** (2.0 g, 7.26 mmol), propargyl alcohol (0.41 g, 7.26 mmol), CuI (0.138 g, 0.726 mmol) and a catalytic amount of TEA in 30 ml of ethanol/water 1/1 mixture was stirred at 70°C for 48 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was filtered, washing with water, and the solid obtained was recrystallized from hexane to give a light green powder. Yield 1.9 g (79%), m.p. 85.6°C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3313, 3071, 2919, 2850, 1522, 1255, 837. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.89 (s, 1H), 7.59 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 7.00 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 4.92 (s, 2H), 4.00 (t,  $J=6.4$  Hz, 2H), 2.37 (s, 1H), 1.79 (m, 2H), 1.32 (m, 14H), 0.88 (m, 3H).

**4.3.2. 1-(4-Decyloxyphenyl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-carbaldehyde, 4.** Compound **3** (1.5 g, 4.55 mmol) dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) was added slowly to a suspension of  $\text{MnO}_2$  (1.18 g, 13.65 mmol) in 20 ml of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under argon. The mixture was stirred under reflux for 26 h. After cooling, the solvent was evaporated and the residue purified by column chromatography (silica gel, ethyl acetate/hexane 1/2) yielding a white solid (1.26 g, 85%), m.p. 94.6°C. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3131, 1690, 1518, 1254, 834, 526.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10.21 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 7.64 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 7.04 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 4.02 (t,  $J=6.4$  Hz, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.28 (m, 14H), 0.88 (m, 3H).

**4.3.3. (4-Decyloxyphenyl)-[1-(4-decyloxyphenyl)-1H-[1,2,3]-triazol-4-yl-methylene]amine, IIa.** Compound **4** (0.65 g, 2.0 mmol) and *p*-decyloxyaniline (0.5 g, 2.0 mmol) in 50 ml of ethanol were heated under reflux for 12 h. The resulting solution was cooled to room temperature affording a white precipitate that was filtered and recrystallized from ethanol to give a white powder (1.06 g, 94%). IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3112, 2919, 2851, 1633, 1520, 1250, 834.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.74 (s, 2H), 8.48 (s, 1H), 7.67 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 7.26 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 7.03 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.93 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H), 3.96 (m, 4H), 1.79 (m, 4H), 1.28 (m, 28H), 0.89 (t, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 159.76, 158.39, 149.57, 147.56, 143.76, 129.90, 122.25, 122.16, 120.65, 115.42, 115.09, 68.52, 68.31, 31.91, 29.58, 29.38, 29.33, 26.06, 26.01, 22.69, 14.12. Elemental analysis for  $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_2$ : calcd C 74.96, H 9.35, N 9.99; found C 74.58, H 9.13, N 9.33%.

**4.3.4. *N,N'*-Bis-[1-(4-decyloxyphenyl)-1H-[1,2,3]-triazol-4-yl-methylene]benzene-1,4-diamine, IIb.** A mixture of *p*-phenylenediamine (0.04 g, 0.343 mmol), compound **4** (0.225 g, 0.686 mmol) and molecular sieves in 30 ml of ethanol was heated under reflux for 48 h. After cooling, the precipitate was filtered and purified by recrystallization from a hexane/ethyl acetate 10/1 mixture. Yield 0.159 g (63%) of a light brown solid. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3112, 2921, 2851, 1627, 1517, 1248, 830.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.79 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.69 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 7.33 (s, 4H), 7.05 (d,  $J=8.0$  Hz, 4H), 4.02 (t, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.28 (m, 28H), 0.89 (t, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 160.08, 151.77, 149.84, 147.53, 130.05, 122.46, 122.25, 121.32, 115.69, 115.32, 68.78, 32.13, 29.79, 29.60, 29.56, 29.38, 26.23, 22.92, 14.36. Elemental analysis for  $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{O}_2$ : calcd C 72.30, H 8.00, N 15.33; found C 71.89, H 8.15, N 15.58%.

**4.3.5. *N,N'*-Bis-[1-(4-decyloxyphenyl)-1H-[1,2,3]triazol-4-yl-methylene]benzene-1,3-diamine, IIc.** Compound **4**

(0.55 g, 1.67 mmol), sodium acetate (0.1 g, 1.124 mmol) and molecular sieves were added to a suspension of *m*-phenylenediamine dihydrochloride in 30 ml of ethanol. The resulting mixture was heated under reflux for 48 h, cooled to room temperature and filtered to give a solid that was purified by recrystallization from acetonitrile. Yield 0.35 g (83%) of a light yellow powder. IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3130, 2920, 2851, 1691, 1518, 1254, 833.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.75 (s, 2H), 8.48 (s, 2H), 7.67 (d,  $J=9.4$  Hz, 4H), 7.27 (m, 2H), 7.03 (d,  $J=9.6$  Hz, 4H), 6.95 (d,  $J=9.6$  Hz, 4H), 4.01 (m, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.28 (m, 28H), 0.89 (m, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 159.79, 158.41, 149.62, 147.55, 143.75, 129.90, 122.46, 122.52, 122.18, 120.67, 115.43, 115.09, 68.53, 68.31, 31.91, 29.57, 29.38, 29.33, 29.16, 26.05, 26.00, 22.69, 14.12. Elemental analysis for  $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{O}_2$ : calcd C 72.30, H 8.00, N 15.33; found C 72.16, H 8.09, N 15.45%.

### Acknowledgments

The authors thank Mrs Marly da Silveira Soldi (DSC measurements) and Prof. Dr Faruk Nome for free access to photophysical instruments, and the agencies: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brazil) for the PhD scholarships. The authors also acknowledge FAPESC-Brazil and Merck for funding.

### References

- [1] H-H. Sung, H-C. Lin. *Liq. Cryst.* **31**, 831 (2004); U.V. Vasconcelos, E. Dalmolin, A.A. Merlo. *Org. Lett.*, **7**, 1027 (2005); M. Parra, J. Alderete, C. Zúñiga, H. Gallardo, P. Hidalgo, J. Vergara, S. Hernández. *Liq. Cryst.*, **28**, 1659 (2001); C.-H. Lee, T. Yamamoto. *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **363**, 77 (2001); H. Gallardo, H. Favarin. *Liq. Cryst.*, **13**, 115 (1993); L. da Silva, H. Gallardo, I.M. Begnini, R. Magnago. *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **432**, 1 (2005).
- [2] R. Cristiano, D.M.P.O. Santos, H. Gallardo. *Liq. Cryst.* **32**, 7 (2005); R. Cristiano, F. Ely, H. Gallardo. *Liq. Cryst.*, **32**, 15 (2005); R. Cristiano, A.A. Vieira, F. Ely, H. Gallardo. *Liq. Cryst.*, **33**, 381 (2006); M.P. Aldred, P. Vlachos, D. Dong, S.P. Kitney, W.C. Tsoi, M. O'Neill, S.M. Kelly. *Liq. Cryst.*, **32**, 951 (2005); A.J. Paraskos, T.M. Swager. *Chem. Mater.*, **14**, 4543 (2002).
- [3] M.P. Aldred, A.J. Eastwood, S.M. Kelly, P. Vlachos. *Chem. Mater.* **16**, 4928 (2004); P. Vlachos, B. Mansoor, M.P. Aldred, M. O'Neill, S.M. Kelly. *Chem. Commun.*, 2921 (2005); A. Bacher, P.G. Bentley, P.A. Glarvey, M. Grell, K.S. Whitehead, D.D.C. Bradley, M.L. Turner. *Synth. Met.*, **111**, 413 (2000); A.J. Eastwood, A.E.A. Contoret, S.R. Farrar, S. Fowler, S.M. Kelly, S.M. Khan, J.E. Nicholls, M. O'Neil. *Synth. Met.*, **121**, 1659 (2001); D. Haristoy, D. Tsiourvas. *Chem. Mater.*, **15**, 2079 (2003); C.-H. Lee, T. Yamamoto. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3993 (2001); A.E.A. Contoret, S.R. Farrar, M. O'Neill, J.E. Nicholls, G.J. Richards, S.M. Kelly, A.W. Hall. *Chem. Mater.*, **14**,

- 1477 (2002); S. Torgova, A. Strigazzi. *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **375**, 61 (2002); R. Giménez, M. Pinol, J.L. Serrano. *Chem. Mater.*, **16**, 1377 (2004); M. Grell, D.D.C. Bradley. *Adv. Mater.*, **11**, 895 (1999).
- [4] S. Velazquez, R. Alvarez, C. Perez, F. Gago, C. De J. Balzarini, M. Camaraza. *J. antivir. Chem. Chemother.* **9**, 481 (1998); S. Palhagen, R. Canger, O. Heriksen, J.A. van Parys, M.E. Riviere, M.A. Karolchuk. *Epilepsy Res.*, **43**, 115 (2001); V. Calderone. *Curr. Med. Chem.*, **9**, 1385 (2002).
- [5] J.T. Sharp. In *Synthetic applications of 1,3-dipolar cycloaddition chemistry toward heterocycles and natural products*, A. Padwa, W.H. Pearson (Eds), pp. 473–538, Wiley-Interscience, New York (2002).
- [6] S. Içli, A.S. Astley, C. Timur, O. Anaç, O. Sezer, K. Dabak. *J. Lumin.*, **82**, 41 (1999).
- [7] K. Sivakumar, F. Xie, B.M. Cash, S. Long, H.N. Barnhill, Q. Wang. *Org. Lett.*, **6**, 4603 (2004).
- [8] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless. *Angew. Chem.* **113**, 1998 (2001); H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless. *Angew. Chem. int. Ed.*, **40**, 2004 (2001).
- [9] V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless. *Angew. Chem. int. Ed.* **41**, 2596 (2002); Q. Wang, T.R. Chan, R. Hilgraf, V.V. Fokin, K.B. Sharpless. *J. Am. chem. Soc.*, **125**, 3192 (2003); Y.-M. Wu, J. Deng, X. Fang, O.-Y. Chen. *J. fluorine Chem.*, **125**, 1415 (2004).
- [10] H. Gallardo, F. Ely, A.J. Bortoluzzi, G. Conte. *Liq. Cryst.*, **32**, 667 (2005).
- [11] H. Fahmi, T. Lovell, R. Hilgraf, V.V. Rostovtsev, L. Noodleman, K.B. Sharpless, V.V. Fokin. *J. Am. chem. Soc.*, **127**, 210 (2005).
- [12] G. Conte, F. Ely, H. Gallardo. *Liq. Cryst.*, **32**, 1213 (2005).
- [13] G. Conte, R. Cristiano, F. Ely, H. Gallardo. *Synth. Commun.*, **36**, 951 (2006).

# Synthesis and optical/thermal properties of low molecular mass V-shaped materials based on 2,3-dicyanopyrazine

Rodrigo Cristiano,<sup>a</sup> Eduard Westphal,<sup>a</sup> Ivan H. Bechtold,<sup>b</sup> Adailton J. Bortoluzzi<sup>a</sup>  
and Hugo Gallardo<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil*

<sup>b</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil*

Received 1 November 2006; revised 8 January 2007; accepted 22 January 2007

Available online 25 January 2007

**Abstract**—A novel series of luminescent low molecular mass materials containing a 2,3-dicyanopyrazine central core were synthesized through an esterification reaction between diphenol **10** and different aromatic carboxylic acids **1–6**, containing terminal long alkyl chains. They have a similar V-shaped geometry with lack of planarity between the two arms, confirmed by the X-ray structure of the central core. The optical and thermal properties of these compounds were evaluated. They show blue fluorescence in solution ( $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$  440–480 nm) with quantum fluorescence yields ( $\Phi_{\text{F}}$ ) from 0.003 to 0.1 and Stokes shifts of around 90 nm. In solid state, optical band gaps ( $E_{\text{g}}$ ) were from 3.14 to 3.32 eV. Thin films of **11**, **13**, and **14** exhibited blue fluorescence ( $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$  430–456 nm), and **12**, **15**, and **16** (more bulky) displayed green fluorescence ( $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$  488–512 nm). Most of the materials exhibited good thermal stability, exhibiting an amorphous glassy state after melting. Transparent amorphous films were easily obtained through spin coating and characterized by AFM analysis.  
© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Organic compounds that exhibit a variety of interesting optical, electrical, photoelectrical, and magnetic properties in the solid state have found widespread use in a growing number of practical applications, including their utility as emitters in light-emitting diodes,<sup>1</sup> laser dyes,<sup>2</sup> photoconductors,<sup>3</sup> optical switches,<sup>4</sup> and optical data storage devices.<sup>5</sup> Low molecular mass materials that are able to form stable films are particularly interesting in such functional systems due to their well-defined molecular structures and molecular weights, and also because they can be easily purified. Among these materials and their organization states, two classes in particular have been extensively exploited: fluorescent liquid crystals,<sup>6</sup> as the self organizing properties of these materials can lead to defect-free layers with high carrier mobility for electroluminescence devices, and various types of amorphous molecular glass, because of their good processability, transparency, and homogeneity.<sup>7</sup>

Dicyanopyrazine derivatives have been synthesized and are valuable in a broad range of chemistry fields due to their applications as functional dyes, nonlinear optical materials, etc.<sup>8</sup> They have strong electron withdrawing ability and,

despite possessing a small chromophoric system, they present strong fluorescence even in solid state.<sup>9</sup> In this context, our research is focused on fluorescent molecular materials containing electron deficient *N*-heterocycles that can exhibit either liquid crystalline phases<sup>10</sup> or a stable glassy state for opto-electronic applications.

In this paper, we report on the synthesis of a series of fluorescent 2,3-dicyanopyrazine derivatives (**11–16**) possessing a similar V-shaped geometry<sup>11</sup> with some lack of planarity, in order to achieve a mesomorphic or film forming behavior. The photophysical properties in solution and in thin film, along with the thermal behavior of these compounds, were also evaluated.

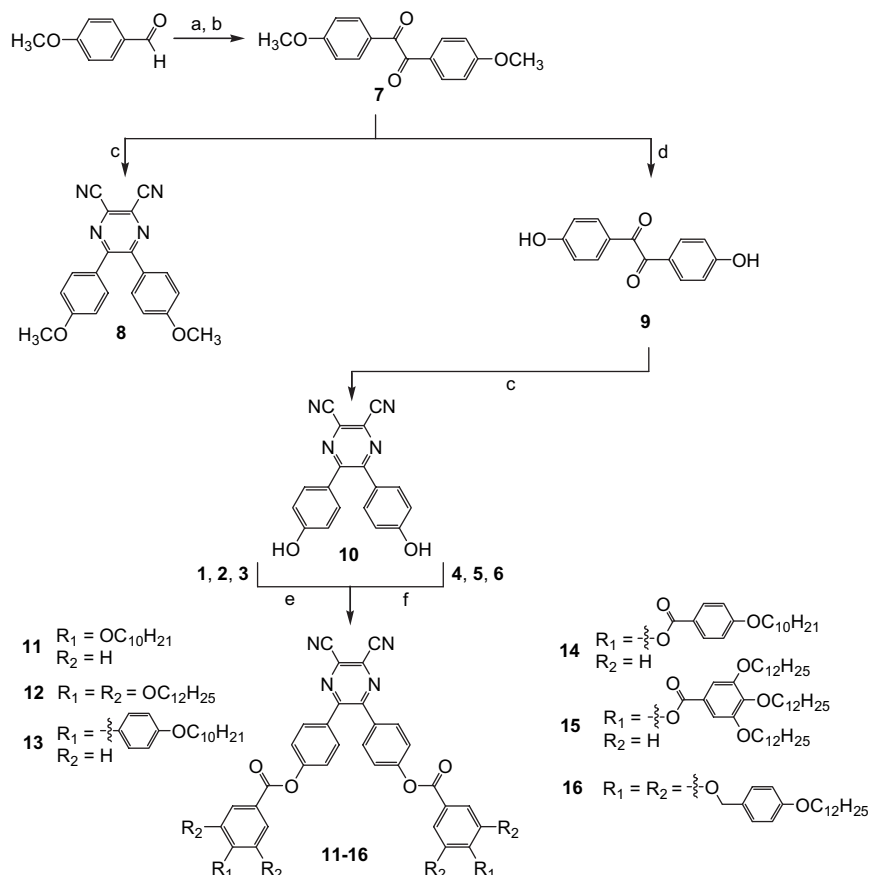
## 2. Results and discussion

### 2.1. Synthesis

**Scheme 1** outlines the synthesis of the series of 2,3-dicyanopyrazine derivatives. Anisil **7** was prepared from 4-methoxybenzaldehyde through benzoin condensation followed by hydroxyl group oxidation using CuSO<sub>4</sub>/pyridine. A condensation reaction of anisil **7** with diaminomaleonitrile (DAMN) in the presence of a catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid (*p*-TsOH) gave the 2,3-dicyanopyrazine derivative **8** in good yield (90%). An attempt to achieve methyl

**Keywords:** 2,3-Dicyanopyrazine; Luminescent materials; X-ray structure; Functional dyes.

\* Corresponding author. Fax: +55 48 3721 6850; e-mail: [hugo@qmc.ufsc.br](mailto:hugo@qmc.ufsc.br)



**Scheme 1.** Synthetic route for final compounds **11–16**. Conditions (yield): (a) KCN, EtOH/H<sub>2</sub>O, reflux (38%); (b) CuSO<sub>4</sub>, pyridine/H<sub>2</sub>O, 60 °C (93%); (c) diaminomaleonitrile, TsOH<sub>cat.</sub>, MeOH, reflux (90%); (d) HBr<sub>(aq)</sub>, AcOH, reflux (69%); (e) (i) respective carboxylic acid (**1**, **2**, or **3**), SOCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, reflux (100%); (ii) TEA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt (70–85%); (f) respective carboxylic acid (**4**, **5**, or **6**), DCC, DMAP<sub>cat.</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt (70–85%).

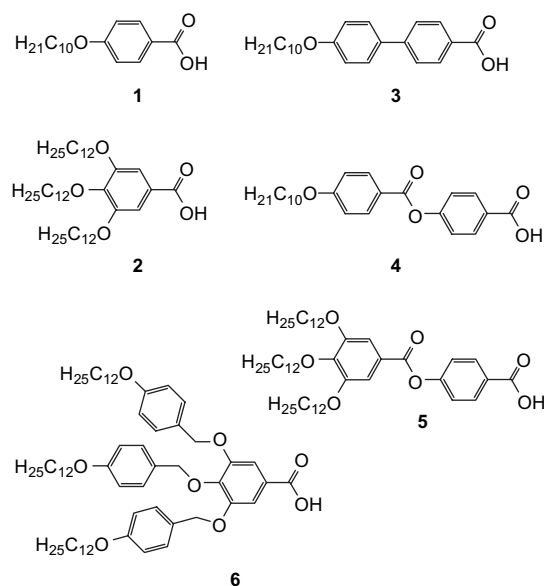
group elimination was firstly carried out using BBr<sub>3</sub>, however, this gave poor yields of compound **10**. Thus, another approach was performed, in which anisil **7** was demethylated by refluxing it in a 1:1 HBr<sub>(aq)</sub>/acetic acid mixture. This procedure was found to be better, giving diphenol **9**, which was reacted with DAMN and *p*-TsOH<sub>cat.</sub> affording compound **10**. The final compounds **11–16** were synthesized through esterification of diphenol **10** with different, previously prepared, aromatic carboxylic acids **1–6** shown in Figure 1. Two approaches were used: for carboxylic acids **1–3** the reaction was carried out using the freshly prepared acid chloride in the presence of triethylamine in dichloromethane; and for carboxylic acids **4–6**, to avoid ester or benzyl ether cleavage of these acids by thionyl chloride, the esterification was performed with dicyclohexylcarbodiimide (DCC) in the presence of catalytic amount of dimethylaminopyridine (DMAP).

The structures of all the compounds were characterized by IR, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR spectra and elemental analysis, including X-ray diffraction analysis of compound **8**.

## 2.2. X-ray diffraction analysis of the central core

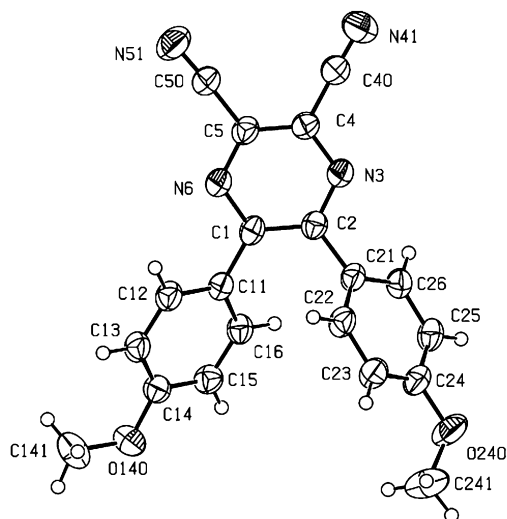
Considering the enormous difficulty in crystallizing the final compounds **11–16**, the well-crystalline intermediate 2,3-dicyanopyrazine derivative **8** was crystallized and analyzed by single crystal X-ray diffraction for a better understanding

of the solid state nature of the final molecules, since these materials have the same central core. Slightly yellow crystals of **8** suitable for X-ray analysis were obtained by recrystallization from methanol. The crystal structure and selected bond lengths and angles of **8** are presented in Figure 2.



**Figure 1.** Carboxylic acid intermediates **1–6** synthesized.





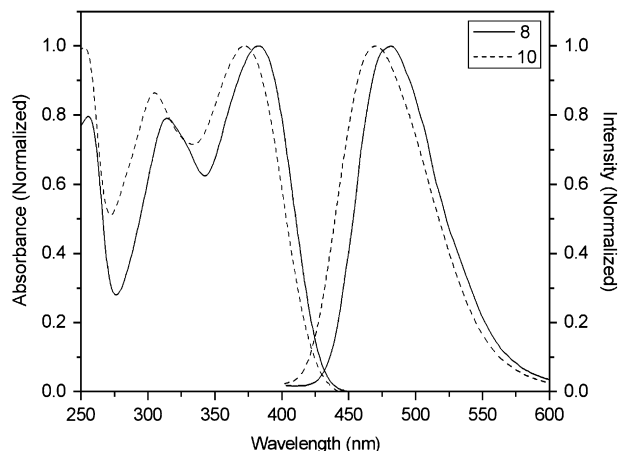
As shown in Figure 2, the two 4-methoxyphenyl groups connected to positions 5 and 6 of 2,3-dicyanopyrazine are twisted with respect to each other and they are not coplanar with the central pyrazine ring. The planes of both 4-methoxyphenyl rings are rotated with respect to the mean plane of the pyrazine ring by  $40.39(6)^\circ$  and  $48.36(5)^\circ$ , and with respect to each other by  $48.95(6)^\circ$ . The nonplanarity of this compound is clearly caused by the steric hindrance between C16–H and C22–H. Despite the lack of planarity, some limited forms of  $\pi$ -conjugation may be occurring between the

### 2.3. Absorption and fluorescence properties

Figure 3 shows the UV-vis absorption and fluorescence spectra in solution of the intermediate compounds **8** and **10**. The presence of free hydroxyl groups in compound **10** led to a hypsochromic shift of around 10 nm in the spectra and also led to a lower quantum yield. The final compounds **11–16** exhibit similar absorption and fluorescence patterns in the curves (Fig. 4). Compound **13** showed a bathochromic shift of around 80 nm in the highest energy absorption band due to its additional phenyl conjugated ring, but this had no effect on the Stokes shift.

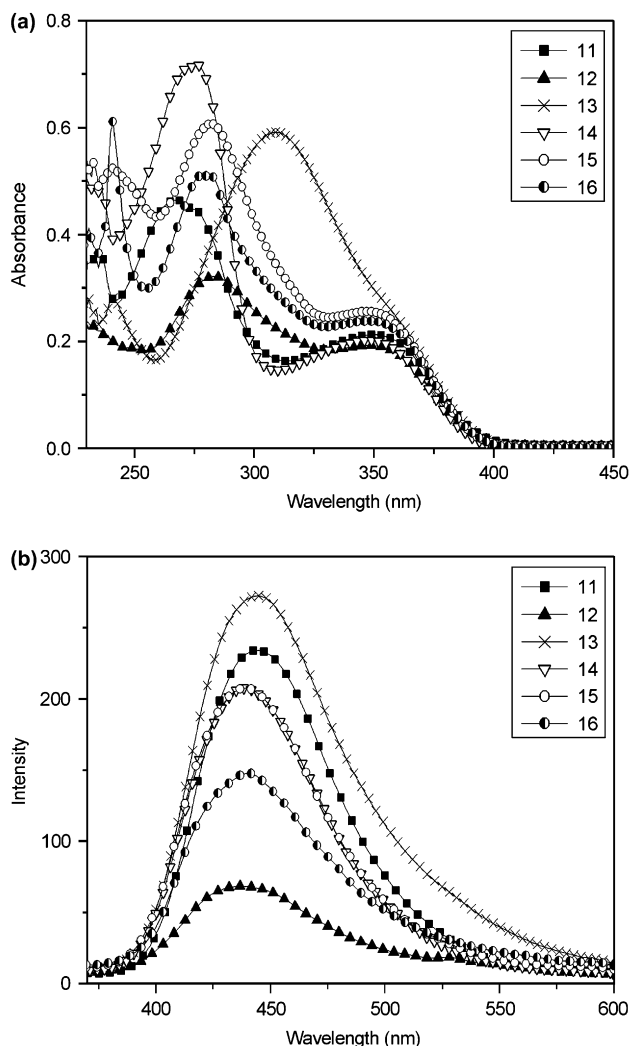
Compd	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}/\text{nm}^{\text{a}}$ ( $\epsilon/10^4$ ) <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}/\text{nm}^{\text{a,c}}$	Stokes shift/nm <sup>a</sup>	$\Phi_{\text{F}}^{\text{d}}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}/\text{nm}^{\text{f}}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}/\text{nm}^{\text{f,c}}$	Stokes shift/nm <sup>f</sup>	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}/\text{eV}$
<b>8</b>	383 (2.4) 314 (1.9)	482	99	0.101	385 317	492	107	2.99
<b>10</b>	372 (2.3) 305 (2.0)	470	98	0.053	388 320	— <sup>g</sup>	—	2.92
<b>11</b>	350 (2.1) 268 (4.6)	444	94	0.008	372 255	430	58	3.14
<b>12</b>	348 (1.9) 283 (3.2)	437	89	0.003	342	512	174	3.30
<b>13</b>	359 <sup>e</sup> (2.5) 309 (5.9)	445	86	0.010	367 <sup>e</sup> 305	456	89	3.23
<b>14</b>	347 (2.0) 276 (7.2)	438	91	0.007	353 273	432	79	3.25
<b>15</b>	347 (2.5) 282 (6.1)	438	91	0.007	347 282	498	151	3.32
<b>16</b>	348 (2.4) 281 (5.1)	440	92	0.005	348 280	488	140	3.28

a 2,3-Dicyanopyrazine derivatives of  $10^{-5}$  M in chloroform.  
b Units= $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .  
c Excitation wavelength was at lowest energy maxima of absorption.  
d Quantum yield of fluorescence using quinine sulfate in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as standard ( $\Phi_{\text{F}}=0.546$ ).  
e Shoulder peak.  
f In solid thin film.  
g Diphenol **10** is not fluorescent in solid state.



**Figure 3.** Normalized absorption and fluorescence spectra in chloroform solution for compounds **8** and **10**.

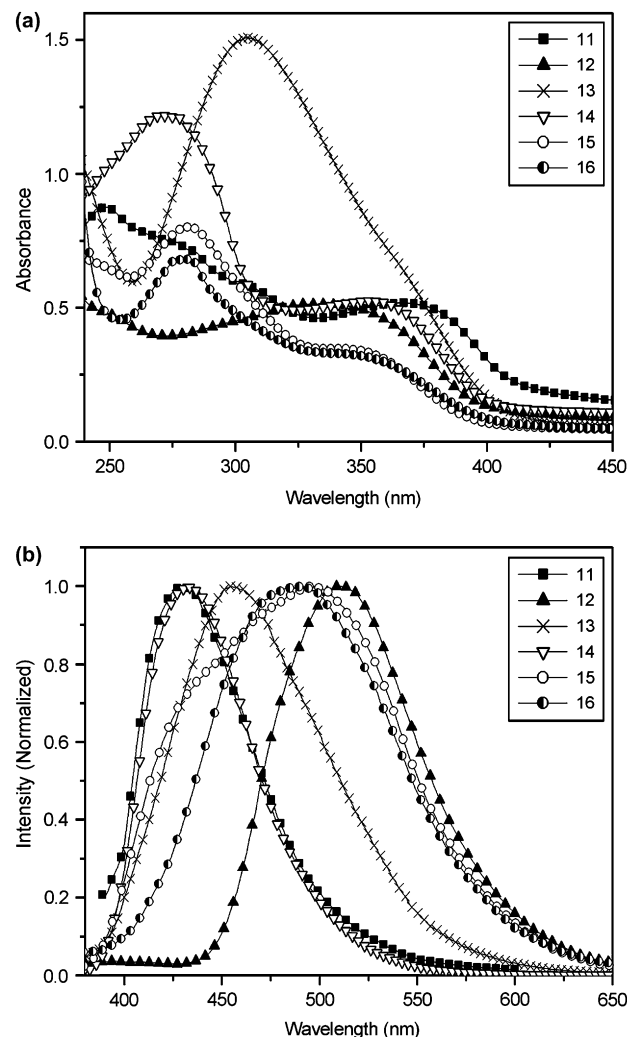
Compounds **11–16** also present fluorescence in the solid state. Optical absorption and emission of these materials in the solid state were measured in thin films, obtained by spin coating from chloroform solution onto a quartz plate.



**Figure 4.** Optical absorption (a) and fluorescence (b) spectra of **11–16** in chloroform solution.

The solid state optical absorption and emission spectra of compounds **11–16** are shown in Figure 5. The lowest energy absorption bands relating to the 2,3-dicyanopyrazine ring, observed in solution, are also seen in the solid state. The solid state optical absorption bands are, however, red shifted for most of the compounds, as in **11**, **13**, and **14**, showing an increase of 22, 8, and 6 nm, respectively, compared to the corresponding bands in solution. This may be due to a slight increase in planarity in the solid state leading to an increase in the conjugation.<sup>13</sup> On the other hand, **12** exhibits a blue shift of 6 nm in the lowest energy absorption band in the solid state, and **15** and **16** do not show changes in the spectra. The optical band gaps ( $E_g$ ) of all compounds were determined by their corresponding absorption in thin films, using the same method applied in the literature<sup>14</sup> (Table 1). The optical band gap varies from 2.92 eV in **10** to 3.32 eV in **15**. The  $E_g$  wavelengths were obtained from the derivative of the UV curves, giving the midpoint between the threshold energy at which the lowest energy absorption band starts increasing and that at which it starts decreasing (Supplementary data).

Thin films of **11**, **13**, and **14** exhibit blue fluorescence (Fig. 5b). Of these compounds only **13**, containing a biphenyl



**Figure 5.** Optical absorption (a) and fluorescence (b) spectra of **11–16** in solid state.

unit, shows a red shift (11 nm), as **11** and **14** show a slight blue shift (14 and 6 nm, respectively) relative to their emission in chloroform solution. However, for bulky compounds containing more alkyl chains, such as **12**, **15**, and **16**, the fluorescence is strongly red shifted from 50 to 75 nm compared to that observed in solution, with large Stokes shifts (174, 151, and 140 nm, respectively). These compounds exhibit a green emission in solid state. A broadening in the fluorescence spectra is also observed for these compounds, especially for **15**.

#### 2.4. Thermal properties

The thermal behavior of **11**–**16** was investigated by DSC, optical microscopy, and thermogravimetry, and the results are summarized in Table 2. Some of the materials (**11**, **12**, and **15**) exhibit a glassy state on the second heating after melting, with no or little crystallization on cooling the isotropic liquid. On heating sample **11** there are two crystal–crystal transitions at 56 and 97 °C, and the material melts at 114 °C to an isotropic liquid. On cooling, no crystallization is observed, even when the material is allowed to stand for over a week. A second heating gives only a glass transition at 87 °C. Compound **12** has a similar profile, exhibiting only a glass transition at a lower temperature (6.2 °C) on a second heating of the sample.

Compounds **13**, **14**, and **16** show partial crystallization on cooling of the isotropic liquid. On cooling, a monotropic smectic C phase is observed just before the crystallization of compound **13**, detected only by optical microscopic analysis. This may be taken as evidence for a certain degree of order in this material, due to the possibility of intermolecular packing by van der Waals forces and intermolecular  $\pi,\pi$ -stacking, which are observed in the X-ray analysis of the central core (intermediate **8**, see Section 4.3). Compound **14** shows partial crystallization on cooling of the isotropic liquid, being in a semi-crystalline state. On a second heating, the sample starts to recrystallize at around 97 °C and then melts at 135 °C. No glass transition temperature was observed. Compound **15** is a wax that does not have a melting point, exhibiting only a glass transition temperature at 32 °C.

**Table 2.** Thermal properties of compounds **11**–**16**

Compd	Transitions	$T$ ( $\Delta H$ ) <sup>a</sup> heating	$T$ ( $-\Delta H$ ) <sup>a</sup> cooling	$T_g$ <sup>a</sup>	$T_{dec}$ <sup>b</sup>
<b>11</b>	Cr–Cr'	56 (8.13)	—	87	416
	Cr'–Cr''	97 (13.5)	—		
	Cr''–I	114 (37.3)	—		
<b>12</b>	Cr–Cr'	19 (2.62)	—	6.2	431
	Cr'–I	52 (40.1)	—		
<b>13</b> <sup>c</sup>	Cr–I	171 (38.1)	147 (36.2)	—	411
<b>14</b>	SCr–Cr	97 (–26.0)	—	—	425
	Cr–Cr'	—	100 (13.4)		
	Cr'–I	135 (61.2)	112 (16.1)		
<b>15</b>	g–I	—	—	32	434
<b>16</b>	Cr–I	93 (16.7)	76 (15.4)	—	295

<sup>a</sup> Determined by DSC 10 °C/min.

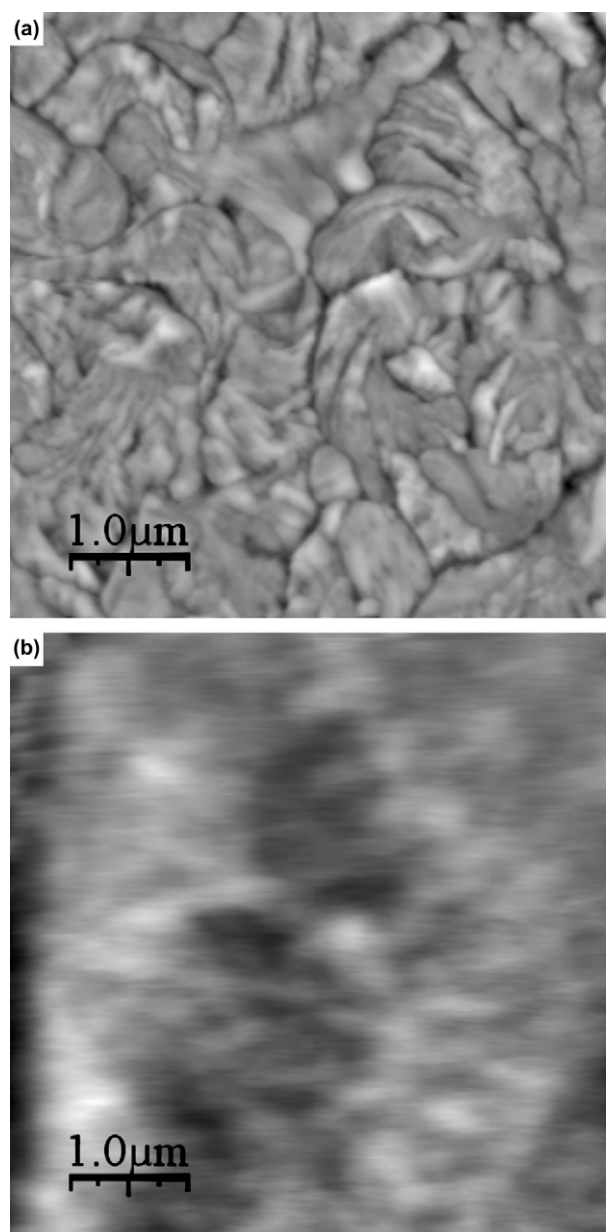
<sup>b</sup> By TGA, onset of decomposition in nitrogen, 10 °C/min.

<sup>c</sup> Optical microscopy shows monotropic smectic C. Cr=crystal, SCr=semi-crystalline state, I=isotropic liquid, g=glassy state.

The thermal stability was analyzed by TGA. In most cases the onset of decomposition is in the range of 410–430 °C, showing a good thermal stability for electro-optic device applications. Compound **16**, containing semi-flexible benzyl units, shows a lower thermal stability, decomposition starting at 295 °C.

#### 2.5. AFM of thin films

Spin-coated films of **14** and **15** showed quite diverse superficial structures, in topographic images obtained from atomic force microscopy (AFM) (Fig. 6). Both the films presented a homogeneous deposition on the glass substrate, however, the surface of the film of compound **14** had a morphology with grain boundaries typical of crystallized layers, consistent with a more crystalline structure, also confirmed previously by DSC measurements. On the other hand, the



**Figure 6.** AFM images showing the surface morphology of solid films of **14** (a) and **15** (b).

topography of the film of compound **15** is similar to that of amorphous systems. This trend is in agreement with the differences observed in their luminescent and thermal properties. From the AFM images, we obtained the superficial roughness of the films, which is around 16 nm for **14** and 7 nm for **15**, indicating that the film of sample **15** is flatter.

### 3. Conclusions

In summary, a series of luminescent V-shaped low molecular mass materials containing a 2,3-dicyanopyrazine central core were synthesized and characterized. The photophysical and thermal properties of these compounds, in solution and in solid state, were evaluated. These compounds displayed fluorescence in the solid state in a wide range of the spectra (from 430 to 512 nm). Most of the materials achieved good thermal stability, exhibiting an amorphous glassy state after melting. Consequently, fluorescent transparent amorphous films can be easily obtained from these compounds by spin coating.

### 4. Experimental

#### 4.1. General

Infrared spectra were recorded on a Perkin–Elmer model 283 spectrometer in KBr discs or films.  $^1\text{H}$  NMR spectra were obtained with a Varian Mercury Plus 400-MHz instrument using tetramethylsilane (TMS) as the internal standard.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Varian Mercury Plus 100-MHz spectrometer. Elemental analyses were carried out using a Perkin–Elmer model 2400 instrument. Low-resolution mass spectra were recorded on a triple quadrupole mass spectrometer, GCMS-QP5050A Shimadzu. The melting points, thermal transitions, and mesomorphic textures were determined using an Olympus BX50 microscope equipped with a Mettler Toledo FP-82 hot stage and a PM-30 exposure control unit. DSC measurements were carried out using Shimadzu equipment with a DSC-50 module. An HP UV–Vis model 8453 spectrophotometer was used to record absorption spectra. Fluorescence spectra were recorded on a Hitachi-F-4500. The relative quantum yields of fluorescence ( $\Phi_{\text{F}}$ ) for all compounds are determined according to Eq. 1:

$$\Phi_{\text{unk}} = \Phi_{\text{std}}(I_{\text{unk}}/A_{\text{unk}})(A_{\text{std}}/I_{\text{std}})(\eta_{\text{std}}/\eta_{\text{unk}})^2 \quad (1)$$

where  $\Phi_{\text{std}}$  is the fluorescence yield of standard quinine sulfate ( $\Phi_{\text{std}}=0.546$  in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 298 K);  $I_{\text{unk}}$  and  $I_{\text{std}}$  are the integrated emission intensities of the sample and standard, respectively;  $A_{\text{unk}}$  and  $A_{\text{std}}$  are the absorbance of the sample and standard, respectively, at the desired wavelength  $\lambda_{\text{exc}}$  (380 nm) such that absorbances were less than 0.10; and  $\eta_{\text{unk}}$  and  $\eta_{\text{std}}$  are the refractive indexes of the sample and standard solutions.

#### 4.2. Materials

All the reagents were obtained from commercial sources and used without further purification. In general, all the

compounds were purified by column chromatography on silica gel (70–230 mesh), and crystallization from analytical grade solvents. Carboxylic acids **1**, **2**, **3**, and **4** were prepared according to published procedures.<sup>15–18</sup> 4'-(3,4,5-Tridodecyloxybenzyloxy)benzoic acid **5** was obtained from the iterative esterification of 3,4,5-tridodecyloxybenzoic acid **2** with benzyl-4-hydroxybenzoate followed by deprotection of the benzyl ester through a modified version of a procedure given in the literature.<sup>19</sup> Acid **6** was synthesized through Williamson etherification of methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate with 4-*n*-dodecyloxybenzyl bromide, followed by alkaline ester cleavage according to a method described in detail elsewhere.<sup>20</sup> Anisil **7** was synthesized through benzoin condensation of anisaldehyde<sup>21</sup> followed by hydroxyl oxidation using copper(II) sulfate/pyridine.<sup>22</sup> Compound **9** was synthesized according to a procedure given in the literature.<sup>22</sup>

#### 4.3. X-ray crystallographic analysis

Suitable crystals of **8** were obtained through recrystallization from methanol followed by filtration of the crystals and washing with cold methanol. Crystallographic analysis was carried out at room temperature with a selected prismatic yellow crystal, which was mounted on a CAD-4 Enraf–Nonius diffractometer using graphite monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.71073$  Å). Cell parameters were determined from 25 centered reflections in the  $\theta$  range of  $4.96^\circ$ – $16.99^\circ$ . Intensities of 3130 were collected using the  $\omega$ – $2\theta$  scan technique with a  $\theta$  angle ranging from  $1.65^\circ$  to  $25.07^\circ$ . The structure was solved using direct methods with SIR-97<sup>23</sup> and refined by full-matrix least-squares procedures on  $F^2$  using SHELXL-97.<sup>24</sup> H atoms bonded to C atoms were added at their calculated positions and included in the structure factor calculations, with C–H distances and  $U_{\text{eq}}$  taken from the default of the refinement program. Selected crystal data:  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ ,  $M=342.35$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a=9.498(1)$  Å,  $b=7.38(1)$  Å,  $c=24.664(2)$  Å,  $\beta=93.72(1)^\circ$ ,  $V=1726.0(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $D_{\text{calcd}}=1.317$  Mg/m<sup>3</sup>,  $\mu=0.089$  mm<sup>−1</sup>,  $F(000)=712$ , unique 3056 ( $R_{\text{int}}=0.0147$ ), refined parameters=237, Goof ( $F^2$ )=1.032,  $R_1[I>2\sigma(I)]=0.0422$ ,  $wR_2$  (all data)=0.1207.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structure reported in this paper have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre under supplementary publication number CCDC 623033. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK [fax: +44(0) 1223 336033, e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk) or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

#### 4.4. Film preparation and characterization

The films were deposited on quartz plates for the optical absorption and emission measurements. Before deposition, the plates were first carefully cleaned by washing with neutral detergent and then, followed by a sequence of 20-min sonications in acetone, alcohol, and water, and finally dried in an oven. The studied compounds were dissolved in chloroform, at 2% (wt), and then deposited by spin coating at 4000 rpm for 30 s, at room temperature ( $24^\circ\text{C}$ ).



The quality of solid films obtained from samples **14** and **15** was observed with an atomic force microscope (AFM), using MI (Molecular Imaging Model IC 301) in contact mode, at a 2.60 Hz scanning rate and 256×256 lines.

#### 4.5. Synthesis of 2,3-dicyanopyrazine ring

A mixture of compound **7** or **9** (10 mmol), diaminomaleonitrile (1.3 g, 12 mmol), and catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid in methanol (20 mL) was heated under reflux overnight. After cooling, the precipitate was filtered and washed with cold methanol to give the crude product as a yellow powder.

**4.5.1. 2,3-Dicyano-5,6-bis(4-methoxyphenyl)pyrazine (8).** The solid was recrystallized from acetonitrile. Yield: 85%; mp 190.2–190.6 °C. IR (KBr pellet)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2967, 2838, 2233 (C≡N), 1603, 1504, 1376, 1260, 1175, 1024, 840. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 3.85 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 6.87 (d, *J*=6.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.54 (d, *J*=6.8 Hz, 4H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 55.7, 113.7, 114.5, 127.9, 128.9, 131.7, 154.5, 162.2. Elemental analysis for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, calcd: C, 70.17; H, 4.12; N, 16.37. Found: C, 69.89; H, 4.15; N, 16.18%.

**4.5.2. 2,3-Dicyano-5,6-bis(4-hydroxyphenyl)pyrazine (10).** The crude product was purified by column chromatography (eluant hexane/ethyl acetate 1:1). Yield: 78%; mp 185 °C (dec). IR (KBr pellet)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3407 (OH), 2250 (C≡N), 2213, 1607, 1590, 1497, 1373, 1274, 1173, 1106. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 6.86 (d, *J*=8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.50 (d, *J*=8.8 Hz, 4H, Ar-H), 9.10 (s, 2H, ArO-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 114.3, 115.7, 127.6, 129.0, 131.9, 154.8, 160.2. Elemental analysis for C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, calcd: C, 68.79; H, 3.21; N, 17.83. Found: C, 68.70; H, 3.45; N, 17.49%. MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): [M<sup>+</sup>] 314 (88%), [M<sup>+</sup>+1] 315 (19%), [M<sup>+</sup>+2] 316 (2%), [M<sup>+</sup>-1] 313 (49%), 297 (28%), 119 (100%).

#### 4.6. Esterification procedure for final compounds 11–13

The corresponding carboxylic acid **1**, **2**, or **3** (2 mmol) and thionyl chloride (0.19 mL, 2.6 mmol) in dichloromethane (20 mL) were heated under reflux for 4 h. The solvent and excess of thionyl chloride were evaporated under vacuum affording the acid chloride, which was used without further purification. To a three-necked round bottomed flask with argon inlet–outlet containing compound **10** (0.314 g, 1 mmol) dissolved in dichloromethane (30 mL) and triethylamine (5 mL), the respective acid chloride in 5 mL of dichloromethane was added dropwise. The reaction mixture was then stirred at room temperature for 20 h. The solvents were evaporated to give the crude products.

**4.6.1. 2,3-Dicyano-5,6-bis-4-(4-decyloxybenzoyloxy)-phenyl pyrazine (11).** The crude product was recrystallized from acetonitrile as a light yellow powder. Yield: 89%; mp 113.6–115.0 °C. IR (KBr pellet)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2918, 2850, 2240 (C≡N, weak), 1736 (C=O), 1602, 1507, 1377, 1256, 1202, 1159, 1058. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0.88 (t, 9H, -CH<sub>3</sub>), 1.28–1.47 (br, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.82 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4.04 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 6.97 (d, *J*=8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.28 (d, *J*=8.8 Hz, 4H overlapped with CDCl<sub>3</sub>

signal, Ar-H), 7.67 (d, *J*=8.8 Hz, 4H, Ar-H), 8.12 (d, *J*=8.8 Hz, 4H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 14.1, 22.6, 25.9, 29.1, 29.3, 29.4, 29.6, 31.9, 68.4, 113.1, 114.4, 120.8, 122.5, 129.7, 131.2, 132.3, 132.4, 153.6, 154.3, 163.9, 164.3. Elemental analysis for C<sub>52</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, calcd: C, 74.79; H, 7.00; N, 6.71. Found: C, 74.33; H, 7.04; N, 6.60%.

**4.6.2. 2,3-Dicyano-5,6-bis-4-(3,4,5-tridodecyloxybenzoyloxy)phenyl pyrazine (12).** The crude product was purified by column chromatography (eluant dichloromethane) to give a yellow wax. Yield: 67%; mp 52.5–55.4 °C. IR (film)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2920, 2854, 1724 (C=O), 1591, 1504, 1433, 1331, 1179, 1111, 945. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0.87 (m, 18H, -CH<sub>3</sub>), 1.25–1.48 (br, 108H, -CH<sub>2</sub>-), 1.81–1.85 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4.02–4.08 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>O-), 7.27 (d, *J*=8.4 Hz, 4H overlapped with CDCl<sub>3</sub> signal, Ar-H), 7.38 (s, 4H, Ar-H), 7.68 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 14.4, 22.9, 26.3, 29.5, 29.6, 29.9, 30.6, 32.2, 69.5, 73.9, 108.8, 113.3, 122.8, 123.4, 129.9, 131.5, 132.7, 143.5, 153.2, 153.7, 154.5, 164.7. Elemental analysis for C<sub>104</sub>H<sub>162</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, calcd: C, 76.71; H, 10.03; N, 3.44. Found: C, 76.24; H, 10.35; N, 3.22%.

**4.6.3. 2,3-Dicyano-5,6-bis-4-(4-decyloxy-4-phenylbenzoyloxy)phenyl pyrazine (13).** The crude product was purified by heating in acetonitrile (40 mL) and the solid filtered off as a light yellow powder. Yield: 70%; mp 170.0–172.5 °C. IR (film)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2921, 2851, 1734 (C=O), 1600, 1501, 1377, 1266, 1186, 1063, 825. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0.89 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28–1.48 (br, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.81–1.85 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4.02 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 7.00 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.29 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.59 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.70 (d, *J*=8.0 Hz, 8H, Ar-H), 8.22 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 14.4, 22.9, 26.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.1, 68.4, 113.3, 115.2, 122.8, 126.9, 127.0, 128.6, 129.9, 131.0, 131.5, 131.9, 132.6, 146.6, 153.7, 154.5, 159.9, 164.7. Elemental analysis for C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, calcd: C, 77.86; H, 6.74; N, 5.68. Found: C, 77.48; H, 6.80; N, 5.43%.

#### 4.7. Esterification procedure for final compounds 14–16

A mixture of **10** (0.314 g, 1 mmol), the corresponding carboxylic acid **4**, **5**, or **6** (2 mmol), DCC (0.494 g, 2.4 mmol), and a catalytic amount of DMAP in dichloromethane (40 mL) was stirred at room temperature under argon atmosphere for 24 h. The resulting precipitate was filtered off and washed with dichloromethane (50 mL). The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (eluant dichloromethane).

**4.7.1. 2,3-Dicyano-5,6-bis-4-[4-(4-decyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy]phenyl pyrazine (14).** White solid. Yield: 74%; mp 134.3–136.7 °C. IR (film)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2924, 2852, 2375 (C≡N, weak), 1736 (C=O), 1602, 1508, 1376, 1260, 1202, 1160, 1052. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0.89 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28–1.48 (br, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1.79–1.86 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4.05 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 6.99 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.32 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.38 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.70 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.15 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.27 (d, *J*=8.4 Hz, 4H, Ar-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 14.4, 22.9, 26.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.8, 32.1, 68.6, 113.3, 114.6, 121.0, 122.5, 122.7,

122.8, 126.4, 130.0, 131.5, 132.1, 132.6, 132.7, 153.5, 154.5, 155.9, 164.1, 164.5. Elemental analysis for  $C_{66}H_{66}N_4O_{10}$ , calcd: C, 73.72; H, 6.19; N, 5.21. Found: C, 73.67; H, 6.19; N, 5.09%.

**4.7.2. 2,3-Dicyano-5,6-bis-4-[4-(3,4,5-tridodecyloxybenzyloxy)benzyloxy]phenyl pyrazine (15).** Yellow solid. Yield: 70%;  $T_g$  32 °C. IR (film)  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : 2923, 2853, 2358 ( $C\equiv N$ , weak), 1737 ( $C=O$ ), 1594, 1502, 1462, 1431, 1380, 1335, 1261, 1164, 1061.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 0.88 (m, 18H,  $CH_3$ ), 1.26–1.49 (broad, 108H,  $-CH_2-$ ), 1.75–1.86 (m, 12H,  $CH_2CH_2O-$ ), 4.05 (t, 12H,  $-CH_2O-$ ), 7.32 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H, Ar-H), 7.37 (d,  $J=8.8$  Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (s, 4H, Ar-H), 7.70 (d,  $J=8.8$  Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H, Ar-H).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 14.4, 22.9, 26.3, 29.5, 29.6, 29.9, 30.0, 30.6, 32.1, 69.5, 73.9, 108.8, 113.3, 122.5, 122.7, 123.4, 126.6, 130.0, 131.6, 132.2, 132.8, 143.6, 153.3, 153.5, 154.5, 155.8, 164.0, 164.7. Elemental analysis for  $C_{118}H_{170}N_4O_{14}$ , calcd: C, 75.84; H, 9.17; N, 3.00. Found: C, 75.78; H, 9.11; N, 3.09%.

**4.7.3. 2,3-Dicyano-5,6-bis-4-[3,4,5-tris-(4-dodecyloxybenzyloxy)benzyloxy]phenyl pyrazine (16).** Yellow solid. Yield: 59%; mp 92.9–96.0 °C. IR (film)  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : 2923, 2856, 1721 ( $C=O$ ), 1593, 1508, 1464, 1428, 1380, 1244, 1183, 1111.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 0.88 (m, 18H,  $CH_3$ ), 1.26–1.44 (br, 108H,  $-CH_2-$ ), 1.78 (br, 12H,  $CH_2CH_2O-$ ), 3.92–3.96 (m, 12H,  $-CH_2O-$ ), 5.04 and 5.07 (2 s, 12H,  $ArCH_2O-$ ), 6.76 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H, Ar-H), 6.89 (d,  $J=8.4$  Hz, 8H, Ar-H), 7.25–7.28 (m, 8H overlapped with  $CDCl_3$  signal, Ar-H), 7.33 (d,  $J=8.4$  Hz, 8H, Ar-H), 7.49 (s, 4H, Ar-H), 7.68 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H, Ar-H).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 14.4, 22.9, 26.3, 29.6, 29.7, 29.9, 32.1, 68.3, 71.4, 75.0, 110.0, 113.3, 114.4, 114.7, 114.9, 122.8, 123.7, 128.5, 129.5, 130.2, 130.5, 131.5, 132.7, 143.7, 153.0, 153.6, 154.5, 159.3, 164.5. Elemental analysis for  $C_{146}H_{198}N_4O_{16}$ , calcd: C, 77.41; H, 8.81; N, 2.47. Found: C, 76.93; H, 9.05; N, 2.16%.

### Acknowledgements

The authors thank Dr. Frank Quina from Universidade de São Paulo (USP) and Dr. Faruk Nome from Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) for the free access to the photophysical equipment, the Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN) for the film deposition, and to the Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) for the AFM facilities, both located at Departamento de Física, UFSC. The authors thank Dr. André A. Pasa for helpful discussions. This work was supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil), FAPESC (Brazil), FINEP (Brazil), and Merck (Germany).

### Supplementary data

The complete set of the  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR, UV–vis and fluorescence spectra in solid phase, as well as DSC and TGA curves of the new compounds are available. Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at doi:10.1016/j.tet.2007.01.045.

### References and notes

- (a) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1–25; (b) Yao, Y.-S.; Xiao, J.; Wang, X.-S.; Deng, Z.-B.; Zhang, B.-W. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 709–718; (c) Neto, B. A. D.; Lopes, A. S. A.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Costam, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10975–10982; (d) Han, M.; Lee, S.; Jung, J.; Park, K.-M.; Kwon, S.-K.; Ko, J.; Lee, P. H.; Kang, Y. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9769–9777; (e) Chan, L.-H.; Lee, Y.-D.; Chen, C.-T. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9541–9547.
- (a) Valverde-Aguilar, G. *Opt. Mater.* **2006**, *28*, 1209–1215; (b) Serwaczak, M.; Kucharski, S. *J. Sol.-Gel Sci. Technol.* **2006**, *37*, 57–62.
- (a) Talarico, M.; Golemme, A. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 185–188.
- (a) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716; (b) Pu, S.; Yang, T.; Xu, J.; Chen, B. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6473–6477.
- Mustroph, H.; Stollenwerk, M.; Bressau, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2016–2035.
- (a) Cristiano, R.; Ely, F.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 15–25; (b) Gimenez, R.; Piñol, M.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1377–1383.
- Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75–93.
- (a) Jaung, J. Y.; Lee, B. H. *Dyes Pigments* **2003**, *59*, 135–142.
- Kin, J. H.; Shin, S. R.; Matsuoka, M.; Fukunish, K. *Dyes Pigments* **1999**, *41*, 183–191.
- (a) Cristiano, R.; Vieira, A. A.; Ely, F.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 381–390; (b) Cristiano, R.; Santos, D. M. P. O.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 7–14.
- Yelamagad, C. V.; Shashikala, I.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1027–1036.
- Donzello, M. P.; Ou, Z.; Monacelli, F.; Ricciardi, G.; Rizzoli, C.; Ercolani, C.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8626–8636.
- Tonzola, C. J.; Alam, M. M.; Kaminsky, W.; Jenekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13548–13558.
- Joshi, A.; Manasreh, M. O.; Davis, E. A.; Weaver, B. D. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 111907-1–111907-3.
- Merlo, A. A.; Braun, J. E.; Vasconcelos, U. B.; Ely, F.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 657–660.
- Hersmis, M. C.; Spiering, A. J. H.; Waterval, R. J. M.; Meuldijk, J.; Vekemans, J. A. J. M.; Hulshof, H. A. *Org. Process Res. Dev.* **2001**, *5*, 54–60.
- Ely, F.; Conte, G.; Merlo, A. A.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1413–1425.
- Murthy, H. N. S.; Sadashiva, B. K. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1347–1356.
- Lehmann, M.; Gearba, R. I.; Koch, M. H. J.; Ivanov, D. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 374–376. With modifications: DMAP was used instead of DMPS. For benzyl deprotection 1,4-dioxane was used as the solvent and the reaction temperature was 40 °C.
- Percec, V.; Schlueter, D.; Kwon, Y. K.; Blackwell, J.; Moller, M.; Slangen, P. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8807–8818.
- Sumrell, G.; Stevens, J. I.; Goheen, G. E. *J. Org. Chem.* **1957**, *39*–41.
- Gilman, H.; Broadbent, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2619–2621.
- Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structures Analysis*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.